Über das as-m-Äthylxylol (1, 3, 4) und über das o-Äthylxylol (1, 2, 4)

mit besonderer Berücksichtigung der Sandmeyerschen und der Fittigschen Synthese.

Von der
Königlichen Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Maximilian Schmiedel**
aus Wien.

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Karl Lintner.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juni 1911.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1911

Meinen Eltern

in tiefer Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des

Herrn Prof. Dr. G. Schultz

im chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich möchte nicht unterlassen, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das stete Wohlwollen und die gütige Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Übersicht über die vier isomeren Äthylxylole:

I. Literatur 1
II. Physikalische Eigenschaften 4
III. Derivate 5

B. Darstellung des as-m-Äthylxylols:

I. Würdigung der einzelnen Verfahren 14
II. Reinigung des Rohxylidins 16
III. Die Sandmeyersche Synthese:
1. Verfahren nach Sandmeyer 20
2. Verfahren nach Gattermann 22
3. Verfahren nach Heller 26

Anhang:
1. Jodxylol 34
2. Dixylyl 35

IV. Die Fittigsche Synthese:
1. Praktische Ausführung 39
2. Theoretische Untersuchungen:
a) Die Synthese im allgemeinen 51
b) Die Synthese des Äthylxylols 59
c) Zwischen- und Nebenprodukt 61

Anhang:
Xylenolbildung im Bromxylol 70

C. Darstellung des o-Äthylxylols aus Äthylbenzol:

I. Darstellung des Dibromäthylbenzols 74
II. Darstellung des o-Äthylxylols 83

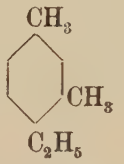
D. Derivate des as-m- und des o-Äthylxylols 91

Verzeichnis der Abkürzungen.

A.	= Liebigs Annalen der Chemie und Pharmazie.
B.	= Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
Bull.	= Bulletins de la société chimique, Paris.
C.	= Chemisches Zentralblatt.
Chem. N.	= Chemical News, London.
Chem. Z.	= Chemiker-Zeitung.
Gazz.	= Gazzetta chimica Italiana.
J. f. pr. Ch.	= Journal für praktische Chemie.
Soc.	= Journal of the chemical Society, London.
Z. f. anorg. Ch.	= Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. f. Ch.	= Zeitschrift für Chemie.

A. Übersicht über die vier isomeren Äthylxylole.

I. Literatur.

Das as-Äthylmetaxylol (1, 3, 4), $C_{10}H_{14}$, 

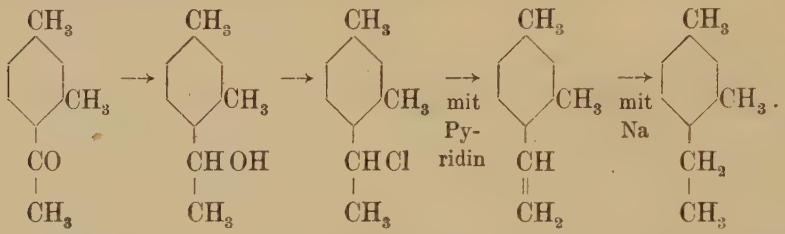
stellten als erste Ernst und Fittig (A. 1866 139. 192) dar. Obwohl sie Isomere noch nicht unterschieden, ist doch anzunehmen, daß sie das genannte Äthylxylol erhielten. Sie verwendeten nämlich das Xylol des Steinkohlenteers, das hauptsächlich aus m-Xylol besteht, und bromierten, wobei Brom größtenteils in die assymmetrische Stellung tritt. Auch stimmen die erhaltenen physikalischen Werte des Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate am ehesten mit diesem Äthylxylol überein. Es wurde nach der Fittigschen Synthese aus Bromxylol, Bromäthyl und metallischem Natrium gewonnen.

Jacobsen (B. 1886 19. 2515) hatte aus der Steinkohlenteerfraktion 170—200° verschiedene Sulfamide isoliert. Da er vermutete, daß sich unter ihnen auch solche der Äthylxylole befänden, stellte er drei von diesen auf synthetischem Wege nach der Fittigschen Methode her. Es waren dies das as-m-Äthylxylol, das p-Äthylxylol und das o-Äthylxylol (1, 2, 4). Er beschränkte sich lediglich auf die Untersuchung der Sulfosäuren, ihrer Salze und der Sulfamide und kam zu dem Resultat, daß Äthylxylole im Steinkohlenteer nicht nachweisbar seien.

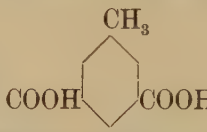
Ein Schüler Jacobsens, Stahl (Diss. Rostock 1889; B. 1890 23. 992), führte diese Arbeiten weiter fort und gewann nach der Fittigschen Synthese alle drei Äthylxylole, von denen er mehrere Derivate darstellte. Ferner erhielt er nach der Friedel-Craftschen Methode mit Aluminiumchlorid ein Gemisch des as- und des s-Äthylxylols. Diese beiden Kohlenwasserstoffe konnte er aber nur durch eine sehr mühselige, fraktionierte Kristallisation ihrer Sulfamide trennen, aus denen er durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Druckrohr die Äthylxylole abspaltete.

Töhl und Geyger (Diss. Rostock 1890; B. 1892 25. 1533) setzten die Untersuchungen Stahls fort, konnten aber das as-Äthylmetaxylol nach der Friedel-Craftschen Synthese auch nur durch Trennung der Sulfamide erhalten. Sie beschäftigten sich hauptsächlich mit dem symmetrischen Äthylxylol.

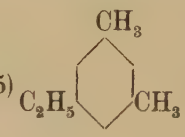
In neuerer Zeit stellten Klages und Keil (B. 1903 36. 1638) das as-m-Äthylxylol her, indem sie nämlich eine Vinylgruppe ($CH=CH_2$) mittels Natrium zur Äthylgruppe reduzierten. Sie gingen vom Aceto-m-Xylol aus, reduzierten dieses zu Karbinol, stellten daraus das Chlorid her und erhielten durch Erhitzen im Rohr auf 120° mit Pyridin das Vinyl-m-Xylol. Dieses wurde mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung reduziert, dann zwei Stunden mit Permanganat geschüttelt und ergab das Äthyl-m-Xylol.



Uhlhorn (B. 1890 23. 2348) glaubte bei der Destillation von Japankampfer mit Chlorzink neben anderen Kohlenwasserstoffen das as-m-, das o- und das p-Äthylxylol nachgewiesen zu haben.

Zu erwähnen ist noch, daß Anschütz (A. 1886 235. 323) aus Äthylidenchlorid (CH_3CHCl_2), m-Xylol und Aluminiumchlorid ein Äthylxylol erhielt, das er für das assymmetrische ansah. Es war aber wahrscheinlich ein Gemisch des s- und as-Derivates; denn bei der Oxydation entstand eine Säure, die bei 285—290° schmolz, also vermutlich Uvitinsäure 

war, dagegen lag der Schmelzpunkt des Tribromprodukts zwischen 90° und 91°, das ist viel niedriger als die Schmelzpunkte der beiden reinen Bromderivate (135° und 234°).

Das s-Äthylmetaxylol (1, 3, 5) 

wurde vor

den Arbeiten Stahls schon von Jacobsen (B. 1874 7. 1433) bei der Herstellung von Mesitylen aus rohem Aceton als Nebenprodukt erhalten; es war nämlich der Aceton durch Methyläthylketon verunreinigt.

Wahrscheinlich bekam auch Holtmeyer (Z. f. Ch. 1867. 689) dieses Äthylxylol, als er aus rohem Aceton Mesitylen darstellte.

Wroblewsky (A. 1878 192. 216) erhielt es nach der Fittigschen Synthese aus Bromxylol (1, 3, 5), Bromäthyl und Natrium.

Auch Töhl und Geyger (l. c.) stellten es außer aus dem Sulfamid auch nach dieser Synthese her.

Schließlich bekamen das s-Äthylxylol Gattermann, Fritz und Beck (B. 1899 32. 1122), indem sie in ein Gemisch von m-Xylol und Aluminiumchlorid $1^1/_2$ Stunden Äthylen leiteten.

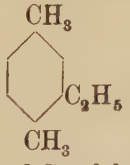
Das o-Äthylxylol (1, 2, 4) wurde schon vor

Uhlhorn von Armstrong und Miller (B. 1883 16. 2258) bei der Destillation von Kampfer mit Chlorzink aufgefunden.

Die Arbeiten Jacobsens und Stahls darüber wurden schon erwähnt.

Töhl und Geyger (l. c.) fanden bei der Darstellung nach der Friedel-Craftschen Synthese in der Mutterlauge der Sulfamide noch ein drittes, nicht kristallisierendes, das sich als das des o-Äthylxylols erwies.

Ferner zeigte Baeyer (B. 1898 31. 2077), daß es sich als Endprodukt bei der Dehydrierung von Euterpen bildet.

Das p-Äthylxylol (1, 3, 4)  wurde, wie schon

oben angeführt, von Jacobsen und Stahl bearbeitet und auch von Uhlhorn nachgewiesen.

Klages und Keil (l. c.) stellten es genau so wie das assymmetrische Derivat durch Reduktion der Vinylgruppe her, indem sie vom Aceto-p-Xylol ausgingen.

Zum Schluß sei noch ein Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfarben, Berlin, zur Rohdarstellung eines Ge-

misches mehrerer isomerer Äthylxylole erwähnt (D. R. P. 22265 v. 1. 3. 1882; Friedländer I. 379). Das salzsaure Salz des Rohxylidins wird danach mit Äthylalkohol im Autoklaven auf 280° erhitzt. Das auf diese Weise gebildete Äthylxylol wird zur Farbstoffgewinnung nitriert, darauf zu Äthylxylidin reduziert und dann diazotiert. Mit Naphtholdisulfosäure wird so ein blaustichiger roter Farbstoff erhalten, der etwas röter als „Ponceau 3 R" ist; mit β-Naphtholmonosulfosäure entsteht ein orangeroter Farbstoff. Auch die Äthylxylidinsulfosäure wurde dargestellt, die diazotiert mit Naphthol Farbstoffe gibt. Analog werden nach demselben Patent mit Methylalkohol die Cumidinderivate erhalten.

II. Physikalische Eigenschaften.

Im folgenden seien die verschiedenen physikalischen Eigenschaften und Konstanten der Äthylxylole nach den Angaben der einzelnen Autoren zusammengestellt.

1. as-m-Äthylxylol.

Autor	Jahr	Siedepunkt	Spezif. Gewicht	Andere Eigenschaften
Ernst und Fittig	1866	183—184°	0,8783 (20°)	
Jacobsen	1886	184—186°		erstarrt nicht bei — 15°
Anschütz	1886	186—187° 70—90° (b = 11 mm)	0,8686 (20° u. 4°)	(fraglich, ob reines as-m-Äthylxylol)
Stahl	1890	185—186°		erstarrt nicht in einem Gemisch von Eis u. Kochsalz
Klages und Keil	1903	184—185° (b = 754 mm) 67—68° (i. D.) (b = 12 mm)	0,8772 (16° u. 4°)	Brechungsindex n_D = 1,5033 Molekularrefraktion für $C_{10}H_{14}$ (T_3) berechnet: 44,84 gefunden: 45,21

2. s-m-Äthylxylol.

Autor	Jahr	Siedepunkt	Spezif. Gewicht	Andere Eigenschaften
Holtmeyer	1867	193—195°		(fraglich)
Jacobsen	1874	180—182°	0,8644 (20° u. 4°)	erstarrt nicht bei — 10°
Wroblewsky	1878	185°	0,861 (20°)	„ „ „ — 20°
Stahl	1890	188°		
Töhl und Geyger	1892	186°		
Gattermann, Fritz und Beck	1899	185—195°		

3. o-Äthylxylol.

Armstrong und Miller	1883	189°		
Stahl	1890	187—188°		erstarrt nicht bei — 20°
Töhl und Geyger	1892	183—185°		
Baeyer	1898	185—191°		

4. p-Äthylxylol.

Jacobsen	1886	185°		erstarrt nicht bei — 15° bis — 20°
Stahl	1890	185°		
Klages und Keil	1903	185,5° (i. D.) (b = 759 mm) 64° (b = 10 mm)	0,8824 (17° u. 4°)	Brechungsindex n_D = 1,5026 Molekularrefraktion für $C_{10}H_{14}$ (T_3) berechnet: 44,84 gefunden: 44,82

III. Derivate der Äthylxylole.

Von den Äthylxylolen wurde eine größere Zahl von Derivaten dargestellt, die nach den Isomeren und nach Autoren geordnet weiter unten aufgezählt sind. Die des as-m-Äthylxylols sind, was die Herstellung und die Eigenschaften betrifft, ausführlicher besprochen, die anderen nur aufgezählt.

1. as-m-Äthylxylol.

Ernst und Fittig.

Nitroverbindungen. 1. In kalter, rauchender Salpetersäure bilden sich gelbe, flüssige Verbindungen, die schwer rein zu erhalten sind.

2. Mit rauchender Salpetersäure erwärmt, entsteht ein dickes, gelbes, nicht kristallisierbares Öl.

3. Mit zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil rauchender Salpetersäure gelinde erwärmt, fällt beim Eingießen in Wasser eine Trinitroverbindung in farblosen, nadelförmigen Büscheln vom Sm. 119° aus.

Bromverbindungen. Die Monobromverbindung, durch Bromieren in der Kälte entstanden, bleibt flüssig.

Die Dibromverbindung wurde als dickflüssiges Öl dadurch erhalten, daß das Monobromderivat mehrere Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt wurde.

Dieses Öl ergab, mit zwei Atomen Brom ebenso erhitzt, die Tribromverbindung, ein noch zäheres Öl, von dem nur Spuren beim Verdunsten im Exsikkator kristallisierten, aber nicht vom Öl getrennt werden konnten.

Sulfosäure. In schwach rauchender Schwefelsäure löst sich der Kohlenwasserstoff sofort unter Erwärmen zur Sulfosäure.

Bariumsalz, leicht wasserlöslich, nicht kristallisierbar.

Kaliumsalz, in Wasser und Alkohol leicht löslich, scheidet sich in Krusten ab.

Oxydation. Es wurde mit Chromsäuregemisch oxydiert; nach Ansicht der Verfasser entsteht Terephtalsäure, sie untersuchten sie aber nicht weiter.

Jacobsen.

Sulfosäure wird durch Lösen in gewöhnlicher warmer Schwefelsäure als kristallinische Masse erhalten.

Bariumsalz $+ 2H_2O$, kleine rhombische Blättchen, im kalten Wasser schwer löslich.

Natriumsalz $+ 2H_2O$, mikroskopisch schmale, flache Prismen, im kalten Wasser sehr leicht löslich.

Sulfamid, kristallisiert aus starkem Alkohol in derben glasglänzenden Prismen, aus sehr verdünntem in langen, feinen Nadeln, Sm. 148°.

Anschütz.

Tribromverbindung. Äthylxylol wurde bei 0° mit überschüssigem Brom versetzt, es bildeten sich weiße Nädelchen, die, aus Alkohol umkristallisiert, den Sm. 90—91° zeigten.

Oxydation. Es entstand die Uvitinsäure, Sm. 285—290° (s. S. 2).

Stahl.

Trinitroverbindung bildet sich beim Eingießen in ein kalt gehaltenes Salpeter-Schwefelsäuregemisch in weißen Nadeln, Sm. 127°.

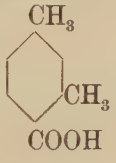
Tibromverbindung wird bei Eiskühlung mit überschüssigem Brom erhalten, kristallisiert aus Alkohol in großen prismatischen Nadeln vom Sm. 94—95°.

Sulfosäure fällt, in Eis gegossen, kristallinisch aus.

Bariumsalz wie Jacobsen.

Natriumsalz „ „

Sulfamid „ „

Oxydation. Mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit erhitzt, entstand Xylylsäure  vom Sm. 125°.

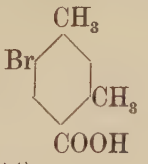
Uhlhorn.

Sulfamid vom Sm. 148.

Töhl und Geyger.

Trinitroverbindung wie Stahl.

Tribromverbindung „ „

Monobromverbindung wurde durch Zutropfen der berechneten Menge Brom erhalten; es ist ein Öl vom Siedep. 247—248°. Zur Konstitutionsermittlung wurde mit verdünnter Salpetersäure oxydiert, es entstand die schon bekannte Brom-xylylsäure (6-Brom-1,3-dimethyl-4-benzoesäure)  vom Sm. 172—173° (Süßenguth, A. 1882 215. 244).

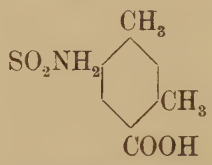
Mononitroverbindung entsteht durch Eintragen in kalte, konzentrierte Salpetersäure, es ist ein Öl, das bei 270 bis 272° unter teilweiser Zersetzung siedet.

Das Amidoäthylxylol wird aus dem vorigen durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure als farbloses Öl, das sich an der Luft bräunt, erhalten, Siedep. 144—145° (b = 20 mm).

Das schwefelsaure Salz kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in weißen Blättchen.

Die Konstitution des Äthylxylidins wurde durch Überführen in das Monobromderivat nach der Sandmeyerschen Synthese ermittelt; dieses ergab nämlich oxydiert dieselbe Bromxylylsäure vom Sm. 172—173° wie oben.

Sulfamid wurde ebenfalls zur Konstitutionsbestimmung oxydiert, und zwar mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Es entstand eine Sulfaminsäure vom Sm. 266—267° in langen Nadeln, es war dies die schon bekannte 6-Sulfamido-1,3-dimethyl-4-benzoesäure (Jacobsen und Meyer, B. 1883 16. 190).



Kaliumsalz + $1H_2O$ kristallisiert in Tafeln.

Diese Oxydationen lieferten also den Beweis, daß die Brom-, Nitro- und Sulfogruppe in Stelle 6 des Benzolringes eintritt.

Klages und Keil.

Tribromverbindung wurde durch Behandeln mit Brom und Aluminiumbromid bei 0° hergestellt; es sind farblose, glänzende Nadeln, in Alkohol schwer, in Benzol und Ligroin leicht löslich, der Schmelzpunkt wurde bei 135° gefunden, im Gegensatz zu Anschütz und Stahl (90° und 94°)!

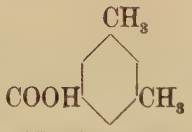
2. s-m-Äthylxylol.

Holtmeyer.

Dibromverbindung, Nadeln, Sm. 196—202°.
Trinitroverbindung, glänzende Nadelbündel.
Sulfosaures Bariumsalz, fettglänzende Nadeln.
Oxydation, mit verdünnter Salpetersäure.

Jacobsen.

Tribromverbindung, feine, lange Nadeln, Sm. 218°, siedet unzersetzt über 360°.
Trinitroverbindung, glasharte Nadeln, Sm. 238°.
Sulfosäure, farblose Nadeln.
Bariumsalz, perlmutterglänzende Schüppchen.

Oxydation, zu Mesitylensäure  vom Sm. 164° bis 166°, daneben nur sehr wenig Uvitinsäure.

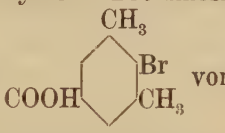
Wroblewsky.

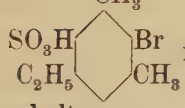
Oxydation, zu Mesitylensäure, Sm. 166°, und Uvitinsäure, Sm. 288°.

Stahl.

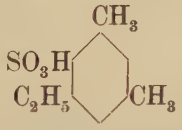
Sulfosäure, ölig.
Bariumsalz, weiße Nadeln.
Kaliumsalz, Nadeln.
Sulfamid, Nadeln in Büscheln, Sm. 126°.
Oxydation, zu Mesitylensäure, Sm. 164°.

Töhl und Geyger.

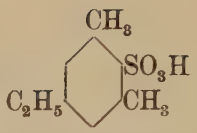
Tibromverbindung, Sm. 216—217°.
Trinitroverbindung, Sm. 234—235.
Monobromverbindung ergab oxydiert Brommesitylensäure (2-Brom-1,3-dimethyl-5-benzoesäure)  vom Sm. 211° (Fittig und Storer, A. 1868 147. 8; Schmitz, A. 1878 193. 172).

Bromsulfonsäure (2-Brom-1,3-dimethyl-5-äthyl-6-sulfosäure)  mit Schwefelsäurechlorhydrin aus dem Bromderivat erhalten.

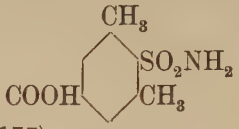
Bariumsalz + 4 H_2O, Blättchen.
Kadmiumsalz + 3 H_2O, Blättchen.
Isomere Sulfosäure (1,3-Dimethyl-5-äthyl-6-sulfosäure)

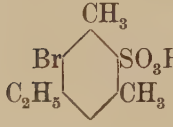


durch Entbromen obiger Bromsulfonsäure.
Bariumsalz + 6 H_2O, Nadeln.
Isomeres Sulfamid, Sm. 116—117°.

Sulfosäure (1,3-Dimethyl-5-äthyl-2-sulfosäure) 

entsteht auf dem gewöhnlichen Weg durch Lösen in warmer Schwefelsäure.

Sulfamid, Sm. 128°, gibt oxydiert Sulfaminsäure (2-sulfamido-1,3-dimethyl-5-benzoesäure)  vom Sm. 275° (Jacobsen, A. 1881 206. 177).

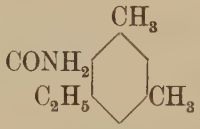
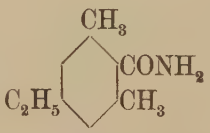
Bromsulfonsäure (1,3-dimethyl-5-äthyl-6-brom-2-sulfosäure)  , durch Bromieren dieser Sulfosäure.

Davon Kalziumsalz + 6 H_2O.

Sulfamid, gelbliche Nadeln, Sm. 156°.

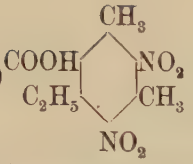
Es tritt also beim normalen Bromieren oder Sulfurieren die entsprechende Gruppe in die Stelle 2 des Benzolringes.

Gattermann, Fritz und Beck.

Äthylxylolbenzoesäureamid, aus Äthylxylol durch Behandeln mit Cyanursäure und Aluminiumchlorid, farblose Nadeln, Sm. 87,5°. Es blieb aber unentschieden, ob das Amid 1,3-Dimethyl-5-äthyl-6-benzoesäureamid  oder 1,3-Dimethyl-5-äthyl-2-benzoesäureamid  war.

Äthylxylolbenzoesäure, durch Verseifen des Amids mit Nitrit, Sm. 101°.

Dinitroverbindung (1,3-Dimethyl-5-äthyl-2,4-dinitro-6-benzoe-

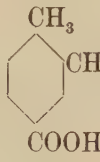


säure) entstand durch Nitrieren der freien Säure im Salpeter-Schwefelsäuregemisch, hellgelbe Tafeln, Sm. 154°.

3. o-Äthylxylol.

Armstrong und Miller.

Sulfosäure. Es wurden zwei isomere Säuren dargestellt.
Bariumsalz.
Magnesiumsalz.

Oxydation, zu Paraxylylsäure 

, Sm. 165—166°.

Kalziumsalz + $3^1/_2$ H_2O.
Bariumsalz + 4 H_2O.

Jacobsen.

Sulfosäure, große Tafeln.
Sulfamid, lange feine Nadeln, Sm. 126°.

Stahl.

Trinitroverbindung, feine Nadeln, Sm. 121°.
Tribromverbindung, schöne Nadeln, Sm. 93°.
Sulfosäure.
Bariumsalz + 3 H_2O, weiße Blättchen.
Natriumsalz + $1^1/_2$ H_2O, kleine weiße Blättchen.
Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ergab Paraxylylsäure, Sm. 163°.

Töhl und Geyger.

Oxydation zu Paraxylylsäure, Sm. 162°.

Baeyer.

Tribromverbindung, lange Nadeln, Sm. 94—95°.
Oxydation zu Paraxylylsäure, Sm. 163—165°.

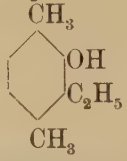
4. p-Äthylxylol.

Jacobsen.

Trinitroverbindung, spröde Prismen, Sm. 129 °.
Tribromverbindung, lange feine Nadeln, Sm. 91 °.
Sulfosäure, große rhombische Blätter.
Bariumsalz, rhombische oder sechseckige Blätter.
Natriumsalz, große Tafeln.
Sulfamid, aus starkem Alkohol kristallisieren große derbe Kristalle, Sm. 117 °.

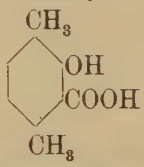
Stahl.

Sulfosäure.
Bariumsalz, wasserfrei.
Natriumsalz + 1 H_2O.
Kaliumsalz + 1 H_2O.
Kupfersalz + 8 H_2O.



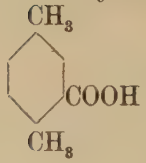
p-Äthylxylenol wurde erhalten durch Schmelzen des sulfosauren Kaliumsalzes mit Ätzkali, es ist eine strahlige Masse vom Sm. 37 ° und vom Siedep. 245 °.

Oxyisoxylylsäure (1,4-Dimethyl-2-oxy-3-benzoesäure)



entstand als Nebenprodukt des vorigen Derivates, Sm. 140—142 °. Die Konstitution dieser Säure war bekannt (Gunter, B. 1884 17. 1608), daraus ergab sich, daß die Hydroxylgruppe und also auch die Sulfogruppe auf Stelle 2 steht.

Oxydation, mit verdünnter Salpetersäure zu Isoxylylsäure



seideglänzende Nadeln, Sm. 132 °.

Klages und Keil.

Tribromverbindung, Nadeln, Sm. 89 °.

Zum Schlusse seien die Schmelzpunkte der wichtigsten Derivate in folgender Tabelle zusammengestellt.

Verbindung	as-m-Äthyl-xylol	s-m-Äthyl-xylol	o-Äthylxylol	p-Äthylxylol
Trinitroverbindung	127°	234—235°	121°	129°
Tribromverbindung	135°	216—217°	94—95°	89°
Sulfamid	148°	128°	126°	117°
Säure (bei der Oxydation entstanden)	125°	164°	163—165°	132°

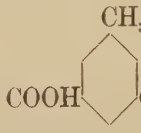
Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß das s-m-Äthylxylol, was die Schmelzpunkte des Brom- und des Nitroderivates betrifft, eine Sonderstellung einnimmt, die wahrscheinlich durch die symmetrische Anordnung der drei Nitro- bezw. Bromgruppen bedingt ist. Auch das as-m-Äthylxylol steht dem Sulfamid und der Bromverbindung nach, isoliert, während die o- und p-Derivate bis auf die Säuren die größte Ähnlichkeit aufweisen. Bei diesen durch Oxydation erhaltenen Säuren zeigt sich die interessante Tatsache, daß die, bei denen die Carboxylgruppe einer Methylgruppe benachbart ist, einen viel niederen Schmelzpunkt haben als die, bei denen sie frei steht.

Xylylsäure, Sm. 125°

Isoxylylsäure, Sm. 132°

Paraxylylsäure, Sm. 163—165°

Mesitylensäure, Sm. 164°



B. Darstellung des as-m-Äthylxylols.

I. Würdigung der einzelnen Verfahren.

Ernst und Fittig, Jacobsen und Stahl gingen vom meta-Xylol aus, bromierten dieses und stellten daraus mit Brom- oder Jodäthyl und metallischem Natrium in ätherischer Lösung nach der Fittigschen Synthese Äthylxylol her. Die Einzelheiten und die Ergebnisse dieses Verfahrens werden später ausführlicher besprochen.

Stahl, im zweiten Teil seiner Arbeit, und Töhl und Geyger wendeten die Friedel-Craftsche Synthese an. Nach ihren Angaben wurden 250 g m-Xylol und 250 g Äthylbromid mit 50 g Aluminiumchlorid versetzt. Die Reaktion begann sofort; nach 48 Stunden wurde abdestilliert, es hatte sich dabei viel m-Xylol nicht umgesetzt, vielleicht auch zurückgebildet, doch wurden schließlich aus der Fraktion 175—200° 100 g reines Äthylxylol vom Siedepunkt 182—186° gewonnen, das sind 31,6 % der Theorie. Dieses Gemisch des as- und s-m-Äthylxylols konnte nur sehr schwierig durch fraktionierte Kristallisation der Sulfamide getrennt werden.

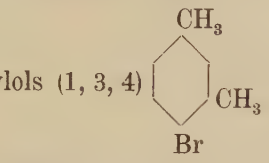
Über das Verhältnis der beiden Sulfamide gibt Stahl an, daß $^2/_3$ dem Gewicht nach das assymmetrische Derivat waren, welches zuerst auskristallisierte, und $^1/_3$ das symmetrische, durch büschelige Nadeln charakterisiert.

Dieses Verhältnis ergab sich ganz ähnlich bei den Trimethylbenzolen, wie Holleman in seinem neuen Buche „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern“ (Leipzig 1910) erwähnt. Er berichtet S. 356, „Einführung einer Methylgruppe in Xylol“:

> „Jacobsen (B. 1881 14. 2628) methylierte m-Xylol, trennte dann durch die Sulfamide und erhielt pseudo-Cumol (1, 3, 4) und Mesitylen (1, 3, 5), ein drittes Trimethylbenzol war nicht vorhanden. Das Verhältnis von Mesitylen zu pseudo-Cumol war einmal wie 1 : 4, einmal wie 1 : 4,5“.

Endlich kamen Klages und Keil, wie schon früher erwähnt wurde, durch Reduktion einer Vinylgruppe zum as-m-Äthylxylol, und zwar erhielten sie auf 20 g Styrol 15 g Äthylxylol, das sind 73,9 % der Theorie.

Um aber eine größere Menge des Äthylxylols zu gewinnen, sind die beiden letzten Verfahren, da sie zu umständlich sind, nicht geeignet. Es bleibt also nur die Fittigsche Synthese übrig. Zu dieser verwendeten die drei weiter oben genannten Autoren Bromxylol, das sie durch einfaches Bromieren des m-Xylols erhielten.

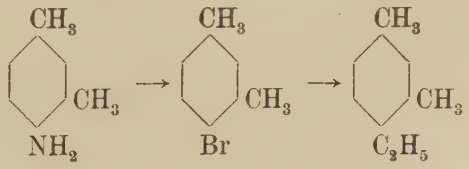
Diese Darstellung des Bromxylols (1, 3, 4)  Siedepunkt 203—204°, b = 760 mm) beschreibt Schramm (B. 1885 18. 1276); durch Arbeiten in der Dunkelheit und in einer Kältemischung erhielt er auch ohne Katalysator ein nur im Kern bromiertes Produkt. Edinger und Goldberg (B. 1900 33. 2885) gewinnen Bromxylol, indem sie das Xylol in Benzin lösen, die Lösung über Salpetersäure schichten und mit Bromschwefel behandeln. Ferner bekommen es Cohen und Dakin (Soc. 75. 894; C. 1899 2. 648) durch Einwirkung von Brom auf überschüssiges m-Xylol in Gegenwart von amalgamiertem Aluminium.

Bei keinem dieser Verfahren ist es aber ausgeschlossen, daß das Brom teilweise auch in eine andere Stellung zu den Methylgruppen tritt und somit weiterhin ein Gemisch mehrerer isomerer Äthylxylole entstehen würde.

Holleman bemerkt hierzu in seinem oben angeführten Buch auf S. 350, „Einführung von Brom in Xylol“:

„Der Eintritt von Brom erfolgt deshalb mit und ohne Katalysator an derselben Stelle. Doch ist zu bemerken, daß sowohl Schramm wie Edinger und Goldberg die von ihnen erhaltenen Bromxylole nicht eingehend genug untersucht haben, um in diese Angelegenheit völlige Sicherheit gebracht zu haben“.

Um also ganz reines 1, 3, 4-Bromxylol ohne event. beigemischte Isomere zu erhalten, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. In dieser Arbeit wurde vom as-m-Xylidin ausgegangen, das als Azetat sich vollständig von den anderen Xylidinen trennen läßt. Dieses as-m-Xylidin wurde nach der Sandmeyerschen Synthese in Bromxylol verwandelt, aus dem dann nach der Fittigschen Methode Äthylxylol dargestellt wurde.



II. Reinigung des Rohxylidins.

Meta-Xylidin bildet mit Essigsäure ein schön kristallisiertes Salz, während die anderen Xylidine keines geben. Darauf beruht das Reinigungsverfahren von Leonhard Limpach in Höchst a. M. (D. R.-P. 39947 Kl. 22 v. 19. 9. 1886; B. 1887 20(3). 608; Friedländer I. 19). Die Angaben zur praktischen Ausführung dieses Verfahrens lauten in der Patentschrift:

„Gibt man zu Rohxylidin (Handelsprodukt) eine bestimmte Menge Essigsäure (Eisessig oder verdünnte Säure), so kristallisiert alles vorhandene m-Xylidin als essigsaures Salz aus und kann mit Leichtigkeit durch Absaugen, Abpressen oder Zentrifugieren von den übrigen Isomeren getrennt werden. Die Mutterlaugen enthalten unter anderem noch das p-Xylidin, welches nach Zusatz von Salzsäure als salzsaures Salz auskristallisiert, während die zurückbleibende Mutterlauge hauptsächlich aus den o-Xylidinen besteht. Man gewinnt so in der Regel 40—50 % m-Xylidin und 20—25 % p-Xylidin. Man braucht deshalb eigentlich nur so viel Essigsäure zuzusetzen, als dem durch einen kleinen Vorversuch ermittelten Gehalt an m-Xylidin entspricht.

„In der Regel gibt folgendes Beispiel gute Resultate: 121 g Xylidin (Handelsprodukt) werden mit 30 g 100 %iger oder entsprechend mehr einer verdünnten Essigsäure versetzt. Nach einiger Zeit beginnt die Kristallisation in langen Nadeln, diese ist nach 24 Stunden beendet. Die Kristalle werden nun durch Absaugen von den isomeren Basen getrennt und repräsentieren das essigsaure m-Xylidin in absoluter Reinheit."

Nach diesen Angaben wurde die Reindarstellung des m-Xylidins praktisch ausgeführt. Von der Firma Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. wurden 4 kg des Rohproduktes „as-m-Xylidin, tech." zum Preise von 20 Mk. bezogen. Es war eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit von spezifischem Xylidingeruch.

Zuerst wurde ein Vorversuch angestellt. 100 ccm (= 96,5 g) des Rohproduktes wurden fraktioniert (Thermometer mit verstellbarer Skala, b = 760 mm).

Bis 205°	ging nichts	über,
205—210°	2,5 ccm	hellgelbes Öl,
210—213°	92 „	dunkelgelbes Öl, das meiste ging konstant bei 211° über,
über 213°	3,5 „	schwarzbraunes, teeriges Öl.

Die Fraktion von 210—213° wurde in einer Schale mit einer Mischung von 50 g Eisessig und 12,5 g Wasser versetzt. Es bildete sich sofort unter ziemlicher Erwärmung ein sehr fester,

gelblicher Kristallbrei. Dieser wurde auf der Nutsche abgesaugt, zerquetscht, mit 50 %iger Essigsäure gewaschen und an der Luft getrocknet. Um das so erhaltene Xylidinazetat weiter zu reinigen, wurde es noch einmal umkristallisiert. Versuche mit heißem Wasser, 25 %iger und 50 %iger Essigsäure ergaben, daß die Umkristallisation am besten aus 25 %iger Essigsäure erfolgt, und zwar, wenn zu 1 Gewichtsteil Azetat 2,5 Gewichtsteile der 25 %igen Essigsäure hinzugegeben werden. Die erhaltenen Kristalle wurden wiederum abgesaugt und an der Luft getrocknet. Das Xylidinazetat war nun vollkommen rein und bildete kleine, harte, farblose bis blaßgelbe Nadeln, die bei 64° schmolzen.

Nach diesem Vorversuch, der ergab, daß das Azetat äußerst rein gewonnen werden kann, wurde von einer vorhergehenden Destillation des Rohproduktes abgesehen. Es wurde 1 kg Rohxylidin mit der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt (auf 1 kg Xylidin 500 g Eisessig + 125 g Wasser); sogleich bildete sich ein vollkommen steifer Kuchen von brauner Farbe, dem noch 250 g 50 %iger Essigsäure zugesetzt wurden. Nach 17stündigem Stehen wurde er im Mörser zerquetscht und so weiter behandelt wie beim Vorversuch (I. Kristallisation). Der größere Teil des Azetats wurde aus 25 %iger Essigsäure nochmals umkristallisiert und wie früher in feinen Nadeln erhalten (II. Kristallisation).

Ein kleiner Teil des Azetats der ersten Kristallisation (200 g) wurde mit 750 g Wasser versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Es schied sich sofort das Xylidin als dickes braunes Öl ab, das im Scheidetrichter von der Natronlauge getrennt wurde. Es wurde fraktioniert (114 g) und ergab folgende Fraktionen (b = 760 mm):

99—107°	5 g	wäßriger Vorlauf,
107—210°	3 g	
210—213°	100 g	tiefgelbes Xylidin,
Rückstand im Kolben	4 g	Teer.

Von dem Azetat der zweiten Kristallisation wurden ebenfalls 200 g wie die vorigen mit Natronlauge behandelt und als Xylidin abgeschieden. Dieses (120 g) ergab fraktioniert (b = 760 mm):

98—107°	5 g	wäßriger Vorlauf,
107—211°	1 g	
211—212°	107 g	Xylidin,
Rückstand	4 g	Teer.

Es zeigt sich, daß das aus der zweiten Kristallisation gewonnene Xylidin reiner ist und konstanter übergeht als das der

ersten. Es ist also zur vollkommenen Reinigung eine Umkristallisation notwendig. Obwohl das aus dem Azetat erhaltene Xylidin ganz rein war, behielt es doch seine stark gelbe Farbe bei. Es sind wahrscheinlich geringe Mengen von Farbstoffen im Rohxylidin, die sich nicht entfernen lassen.

Genau auf die beschriebene Weise wurde später noch eine größere Menge umkristallisiertes, vollständig reines Azetat hergestellt (1481 g).

Die Mutterlaugen, eine dunkle, stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit, von der ersten und zweiten Kristallisation und die Waschwasser der gesamten gewonnenen Azetatmenge wurden vereinigt. Nachdem die Azidität durch Natronlauge abgestumpft worden war, kristallisierten größere Mengen Azetat aus, die Mutterlauge davon wurde weiter mit Natronlauge versetzt und ergab eine zweite Kristallisation. Die in beiden Fällen erhaltenen Kristalle wurden aus 25 %iger Essigsäure umkristallisiert und mit der Hauptazetatmenge vereinigt.

Da aber diese Reinigungsmethode über das Azetat ziemlich umständlich und zeitraubend ist und auch Verluste an Xylidin unvermeidlich sind, so wurde später das bei den Synthesen benötigte reine Xylidin einfach durch mehrmaliges Destillieren aus dem Rohprodukt dargestellt, nachdem sich gezeigt hatte, daß das bezogene Xylidin ausschließlich as-m-Xylidin enthielt.

Auf p-Xylidin wurde zuerst nach den Angaben in Limpachs Patent mit Salzsäure geprüft. Die Mutterlauge vom Azetat wurde mit der Säure versetzt, ergab aber keine Fällung. Zwei genauere Methoden, um beide Xylidine nebeneinander erkennen zu können, gibt O. N. Witt an (Chem. Industrie 1887 Nr. 1 S. 13).

1. Mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat erwärmt, geht p-Xylidin fast quantitativ in Xylochinon über (Phloron), das am Geruch leicht erkenntlich ist. Reines m-Xylidin gibt, ebenso behandelt, keine Spur von Phloron.

2. Eine essigsaure Lösung von p-Xylidin erzeugt auf einem mit Chlorchinonimid getränkten Papier nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde einen intensiv schwarzen Fleck, während die gleiche Lösung von m-Xylidin einen rotbraunen Fleck gibt. Ein Gemisch beider Xylidine ruft einen schwarzen Fleck mit roten Rändern hervor.

Das Rohprodukt gab, nach der ersten Methode geprüft, keinen Phlorongeruch.

Für die zweite Methode wurde Chlorchinonimid

nach

dem Verfahren von Fogh (B. 1888 21. 890) hergestellt. p-Nitrophenol wird mit Zinn und Salzsäure reduziert, mit Wasser verdünnt, abgekühlt und mit Chlorkalklösung versetzt, bis alles rein gelb von gebildeten Chlorchinonimid ist. Das damit getränkte Papier gab, mit der essigsauren Mutterlauge betupft, einen braunroten Fleck ohne die geringste Spur von schwarzen Rändern.

Es ist also kein p-Xylidin im technischen as-m-Xylidin vorhanden.

Nach diesem Ergebnis wurde die Reindarstellung des noch benötigten Xylidins aus dem technischen Produkt durch mehrmalige Destillation vorgenommen.

Zuerst wurde eine kleine Menge des technischen Xylidins (75 g) fraktioniert, es ging das meiste bei 209—209,5° (b = 717 mm) konstant über, dieses reine Xylidin war anfangs gelb, nach zweitägigem Stehen wurde es braun.

Darauf wurde ein größerer Posten zweimal fraktioniert,

1. aus einem gewöhnliche Destillationskolben (b = 721 mm):
   bis 209° sehr wenig,
   209—212° Hauptmenge,
   über 212° im Kolben brauner, teeriger Rückstand.;
2. die Fraktion von 209—212° mit Wurtzschem Aufsatz:
   bis 208,5° sehr geringe Mengen,
   208,5—211° Hauptmenge (908 g), das meiste geht genau bei 209° über,
   211—232° sehr wenig dunkelrotes Öl,
   über 232° teeriger Rückstand im Kolben.

Im ganzen wurden auf dem Wege der Azetatdarstellung und der fraktionierten Destillation 3332 g des technischen Produktes verarbeitet, daraus wurden 2146 g umkristallisiertes Azetat und 1185 g reines m-Xylidin hergestellt. Die Ausbeute an Azetat, das sich aus dem Rohxylidin nach Zugabe der Essigsäure bildete, betrug 87—99% der Theorie. Beim abermaligen Umkristallisieren wurden nur 55—71% des angewendeten Azetats erhalten. Dagegen ergaben die vereinigten Mutterlaugen und Waschwasser an Kristallen noch 9,5—10,5% der Menge des reinen Azetats. Aus dem Azetat wurde durch Alkalisieren 85—90% der Theorie an Xylidin ausgeschieden. Man ersieht daraus, daß die Verluste bei der Reindarstellung über das Azetat ziemlich beträchtlich sind. Dagegen wurden beim Reinigen durch zweimaliges Destillieren an reinem Xylidin 95,5% des Rohproduktes erhalten.

III. Die Sandmeyersche Synthese.

Das auf die oben angegebene Weise gereinigte Xylidin wurde nun nach der Sandmeyerschen Synthese in Bromxylol übergeführt. Nach Sandmeyer (B. 1884 17. 2652) ersetzt man die Amidgruppe durch Brom, indem man die Base zu einer heißen Lösung von Kupferbromür hinzugibt und die Nitritlösung zufließen läßt. Er gibt dafür folgendes Beispiel an:

„Umwandlung von Anilin in Brombenzol. 12,5 g kristallisiertes Kupfersulfat ($^1/_2$ Mol. in Dezigrammen), 36 g Bromkalium (3 Mol.), 80 g Wasser, 11 g Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,8 (1 Mol.) und 20 g Kupferspäne wurden in einem Kölbchen mit Steigrohr bis annähernd zur Entfärbung gekocht, hierauf setzte ich 9,3 g Anilin (1 Mol.) hinzu, erhitzte wieder bis fast zum Kochen und ließ aus einem Scheidetrichter unter heftigem Schütteln eine Lösung von 7 g Natriumnitrit (1 Mol.) in 40 g Wasser tropfenweise in das mit Rückflußkühler versehene Kölbchen einfließen. Nachher wurde destilliert, das Produkt mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit Äther extrahiert, getrocknet und fraktioniert und eine Ausbeute von 9 g zwischen 150—152° (unkorr.) siedenden Brombenzols erzielt. Weitere Versuche in der Richtung habe ich vorläufig nicht angestellt".

Als Vorversuch wurde diese Reaktion mit Anilin genau nach Vorschrift ausgeführt und ergab auch eine Ausbeute von 9 g Brombenzol, das sind 57% der Theorie.

Nun wurde ein Versuch mit vollständig reinem Xylidin gemacht, es wurde aber dazu nicht Bromkalium und Schwefelsäure, sondern 48%ige Bromwasserstoffsäure verwendet. Die technische Bromwasserstoffsäure wurde destilliert und nur das bei 124° (b = 720 mm) Übergegangene verwendet. Außerdem wurden nicht 3 Mol. der Säure, sondern 4 Mol. verwendet. Da angenommen wurde, ein Säureüberschuß sei für das Diazotieren vorteilhaft.

Nach Sandmeyers Auffassung würde die Reaktionsgleichung folgendermaßen lauten:

$$CuBr_2 + Cu = Cu_2Br_2$$

$$C_6H_3(CH_3)_2NH_2 + NaNO_2 + 2\,HBr = C_6H_3(CH_3)_2N_2Br + NaBr + 2\,H_2O$$

$$C_6H_3(CH_3)_2N_2Br + Cu_2Br_2 = C_6H_3(CH_3)_2$$

$$\begin{array}{l} | \\ N - CuBr \\ | \\ N - CuBr \\ | \\ Br \end{array}$$

(Zwischenprodukt)

$$\begin{array}{l} C_6H_3(CH_3)_2 \\ | \\ N-CuBr \\ \| \\ N-CuBr \\ | \\ Br \end{array} = C_6H_3(CH_3)_2Br + N_2 + Cu_2Br_2$$

Es wurde folgender Ansatz gemacht:

12,5 g	krist. Kupfervitriol	$^1/_2$ Mol. (in Dezigrammen)
32,4 „	HBr (100 %) = 67,5 g HBr (48 %)	4 „
20 „	Kupfer in Spänen	
12,1 „	Xylidin	1 „
7,5 „	Natriumnitrit	1 „ + 10 %
40 „	Wasser	

Das Kupfervitriol wurde mit der Bromwasserstoffsäure und den Kupferspänen am Rückflußkühler erhitzt. Das Gemisch wurde sehr rasch farblos, im Gegensatz zum vorigen Versuch, bei dem Bromkalium in Schwefelsäure angewendet wurde. Dann wurde durch einen Tropftrichter das Xylidin zufließen gelassen, es trat große Erwärmung ein und es bildeten sich schöne, blaßviolette Kristalle. Als zum Sieden erhitzt wurde, wurden die Kristalle weiß und lösten sich nur teilweise, beim abermaligen Erkalten wurde alles wieder violett und der ganze Kolbeninhalt erstarrte. Nun wurde wiederum erwärmt und die Nitritlösung durch den Tropftrichter sehr langsam zugetropft, dabei entwickelten sich viel braune Stickoxyddämpfe. Zum Schlusse war alles in Lösung, und es trat eine sehr starke Stickstoffentwicklung ein; beim Erkalten aber schieden sich wieder weiße Kristalle ab. Das ganze Gemisch wurde nun mit Wasserdampf behandelt, es ging ein dickes, rotbraunes Öl über, während im Kolben sehr schöne Kristalle und eine feste grünbraune Masse zurückblieben, wahrscheinlich ausschließlich Kupferbromür. Als aber das Öl mit Natronlauge gewaschen wurde, löste sich alles bis auf einen minimalen Rest darin! Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure wieder ein Öl abgeschieden, das am Geruch und an der Eisenchloridreaktion (in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid blaue, in alkoholischer Lösung grüne Färbung) als as-m-Xylenol erkannt wurde.

Es hatte sich also vollständig statt Bromxylol Xylenol gebildet. Die Vermutung, daß dies auf den Säureüberschuß zurückzuführen sei, wurde in der weiter unten besprochenen Arbeit Hellers bestätigt.

Die ganze Synthese wurde nun mit genau denselben Ansätzen wiederholt, nur daß statt 4 Mol. Bromwasserstoffsäure

3 Mol. (= 50 g HBr, 48%) genommen wurden. Diesmal hatte sich zwar auch etwas Xylenol gebildet, das meiste blieb aber in Natronlauge unlöslich und ging fraktioniert bei 200° über, war also Bromxylol. Die Ausbeute betrug 4 g = 22% der Theorie.

Da diese ursprüngliche Sandmeyersche Methode keine genügende Ausbeute gab, auch die Anwendung im großen sehr umständlich schien, wurde versucht, Bromxylol nach der Gattermannschen Modifikation dieser Synthese herzustellen. Gattermann verwendet nämlich statt des Kupferbromürs fein verteiltes Kupferpulver und arbeitet in der Kälte.

Gattermann gibt in seiner Arbeit „Untersuchungen über Diazoverbindungen“ (B. 1890 23. 1218) unter anderem auch die Darstellung des Brombenzols aus Anilin an. Er löst 31 g Anilin in einem Gemisch von 130 g konzentrierter Schwefelsäure und 300 g Wasser und kühlt die Lösung in einem Filtrierstutzen durch Hineinwerfen von Eisstücken auf ungefähr 0° ab. Es entsteht ein dicker Brei von Anilinsulfat, dieser Brei wird unter fortwährendem Umrühren mittels einer Turbine mit einer wäßrigen Lösung von 23 g Natriumnitrit im Verlauf einer Minute diazotiert. Die Diazolösung wird nun einige Zeit stehen gelassen, bis die Flüssigkeit klar ist, dann wird eine wäßrige Lösung von 120 g Bromkalium zugegeben und unter fortwährendem Umrühren allmählich 40 g Kupferpulver eingetragen, wobei sofort eine lebhafte Stickstoffentwicklung entsteht. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde ist das Kupferpulver zu Boden gesunken und die Reaktion beendet. Die wäßrige Flüssigkeit wird nun abgegossen und die Schicht am Boden mit Wasserdampf überdestilliert. Die Ausbeute betrug 22 g, das ist 42% der Theorie, also weniger als Sandmeyer erhalten hatte.

Zur Darstellung des hierzu verwendeten Kupferpulvers gibt Gattermann (l. c.) folgende Vorschrift:

„Das zur Zersetzung der Diazoverbindung angewendete Kupferpulver stellten wir durch Einwirken von Zinkstaub auf Kupfervitriol dar. Zu diesem Zweck wurde eine in der Kälte gesättigte Kupfervitriollösung, welche sich in einer großen flachen Porzellanschale befand, allmählich mit Zinkstaub versetzt. Da letzterer, wenn man ihn mit Hilfe eines Löffels oder Spatels einträgt, sich sehr leicht zu Klumpen zusammenballt, so nahmen wir das Eintragen in der Weise vor, daß wir denselben durch ein feines Sieb unter fortwährendem Umrühren in die Kupfervitriollösung einstreuten. Mit dem Eintragen des Zinks muß man aufhören, wenn die Flüssigkeit noch einen schwach blauen Schimmer hat. Die Flüssigkeit wird zum Schluß bis 80° warm. Das Kupfer liegt als dunkelrotes Pulver am Boden. Das Zink-

sulfat wird durch Dekantation abgegossen, das Pulver öfter mit kaltem Wasser ausgewaschen und dieses auch abdekantiert.

„Spuren von Zink werden entfernt, indem man das Kupfer mit dem mehrfachen Volumen Wasser übergießt und unter Umrühren so lange verdünnte Säure zusetzt, solange ein Aufbrausen stattfindet. Beim Schluß der Wasserstoffentwicklung bleibt das Kupfer am Boden liegen. Die saure Flüssigkeit wird abgegossen, das Kupfer am Saugfilter bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen und das Kupferpulver als feuchte Paste in gut schließendem Gefäß aufbewahrt. Es darf unter keinen Umständen an der Luft getrocknet werden."

Es wurden zuerst nach dieser Vorschrift 60 g Kupferpulver aus 240 g Kupfervitriol hergestellt. Man muß sehr darauf achten, nicht zu viel Zinkstaub hinzuzugeben, da sonst das Entfernen des Zinks mittels Salzsäure unverhältnismäßig lange dauert. Es ist ferner vorteilhaft, das mit Salzsäure übergossene Kupferpulver mit der Säure über Nacht stehen zu lassen.

Zur Darstellung des Bromxylols wurde analog den Angaben Gattermanns folgender Ansatz gemacht:

40 g reines Xylidin, $^1/_3$ Mol.
130 g konzentrierte Schwefelsäure, ungefähr $^1/_3$ Mol.
300 g Wasser
23 g Natriumnitrit, $^1/_3$ Mol.
120 g Bromkalium, ungefähr $^1/_3$ Mol.
40 g feuchtes Kupferpulver.

Die Reaktion verlief ganz genau so, wie Gattermann es beschreibt. Die Base wurde zur Schwefelsäure zugegeben, unter Umrühren bei Außen- und Innenkühlung diazotiert, dann wurde die Bromkaliumlösung zufließen gelassen und das Kupferpulver in kleinen Portionen eingetragen. Es bildeten sich aus dem entstandenen Öl und dem Kupferpulver kleine dunkelbraune Klümpchen, die sich aber nicht am Boden absetzten, sondern infolge der Gasentwicklung beständig auf- und abstiegen. Es wurde daher die ganze Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt, wobei ein hellgelbes Öl überging. Dieses Öl wurde im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennt, mit Natronlauge geschüttelt und mit Äther aufgenommen. Auch die wäßrige Schicht wurde dreimal mit Äther ausgeschüttelt und diese Ätherlösung mit der anderen vereint. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl zurück, das zwischen 199—204° überging (b = 720 mm), also Bromxylol war. Die Ausbeute betrug 27 g = 44% der Theorie.

Im Kolben blieb bei der Wasserdampfdestillation das Kupferpulver mit einem teerigen Öl vermischt zurück. Dieses Gemisch

wurde auch ausgeäthert, der Äther verdampft und die kleine Menge Öl, die übrigblieb, fraktioniert. Zuerst ging bei 200° etwas Bromxylol über, dann zwischen 270—304° ein dickliches Öl, das vermutlich Dixylyl war.

Die Ausbeute nach dem Gattermannschen Verfahren war also ungefähr doppelt so groß wie bei der ursprünglichen Sandmeyerschen Methode. Um sie event. noch weiter zu verbessern, wurden folgende Versuche unternommen.

Es wurde die Synthese nach Gattermann mit derselben Menge Xylidin (40 g) wiederholt, auch die anderen Mengenverhältnisse blieben die gleichen, nur wurde weniger Säure verwendet: statt 4 Mol. nur 3 Mol. = 98 g konzentrierte Schwefelsäure. Von der diazotierten Lösung wurde die eine Hälfte genau wie früher mit einer Bromkaliumlösung und mit Kupferpulver in der Kälte behandelt. Nach dem Waschen mit Natronlauge, dem Aufnehmen mit Äther und nach dessen Verdampfen ergab sich eine Ausbeute an Bromxylol von 12,5 g = 41 % der Theorie.

Mit der anderen Hälfte wurde der Versuch gemacht, sie nach der Sandmeyerschen Methode weiter zu behandeln. Das Kupferpulver wurde mit der Bromkaliumlösung am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die Diazolösung durch einen Tropftrichter langsam zugegeben, danach wurde noch $^1/_4$ Stunde weiter gekocht. Das Gemisch wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wobei sich das Kupfer, das zuerst Klumpen bildete, fein verteilte und die Flüssigkeit dunkel färbte. Das übergegangene Öl wurde wie früher mit Natronlauge und Äther behandelt und ergab nach dem Fraktionieren eine Ausbeute von 8,5 g Bromxylol = 28 % der Theorie.

Aus dem ersten Versuch geht hervor, daß es besser ist, so viel Säure anzuwenden wie Gattermann angibt. Der zweite Versuch zeigt, daß das vollständige Arbeiten in der Kälte eine bei weitem größere Ausbeute gibt als die kombinierte Methode.

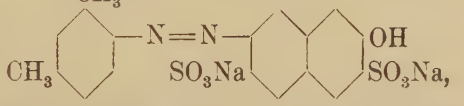
Das ölhaltige Kupferpulver, das bei beiden Versuchen zurückgeblieben war, wurde zuerst ausgeäthert, es konnten aber auf diese Weise nur minimale Mengen Öl extrahiert werden. Es wurde deshalb noch $^1/_2$ Stunde mit Benzol am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdampfen des Benzols ergab sich eine kleine Menge Öl, die bei 300° destillierte, also von derselben Art war wie das Öl bei dem früheren Versuch.

Nach diesen orientierenden Versuchen wurde eine größere Menge Bromxylol nach der Gattermannschen Methode hergestellt.

Da es aber umständlich und mit Verlusten verbunden war, aus dem Azetat erst wieder durch Alkalischmachen reines Xylidin zu gewinnen, so wurde vorher versucht, ob sich nicht Azetat

genau so gut in schwefelsaurer Lösung diazotieren ließe. Zu diesem Zweck wurden 15 g Azetat (10 g Xylidin entsprechend) in einer Mischung von 32 g konzentrierter Schwefelsäure und 75 g Wasser gelöst und mit 5,6 g Natriumnitrit in Lösung diazotiert. Die angewendeten Gewichtsmengen sind je ein Viertel der zur Synthese verwendeten. Die Diazotierung ging unter Eiskühlung glatt ohne Entwicklung brauner Dämpfe vonstatten. Um die Diazoverbindung nachzuweisen, wurde mit der erforderlichen Menge des Natriumsalzes der R-Säure

(27 g) gekuppelt. Nachdem die Lösung ammoniakalisch gemacht worden war, fiel eine große Menge des Farbstoffes Ponceau 2 R aus



von dem in saurer Lösung auf Wolle eine 1 %ige und eine 4 %ige Ausfärbung gemacht wurden. Eine Diazotierung des Azetats war also gut möglich.

Nach diesem Ergebnis wurden in drei Portionen 1464 g Xylidinazetat in Bromxylol übergeführt. Die Ansätze wurden genau in dem Verhältnis gemacht, wie es sich aus dem ersten Versuch ergab. Es waren dazu 3191 g konzentrierte Schwefelsäure, 565 g Natriumnitrit, 2946 g Bromkalium und 982 g Kupferpulver nötig. Das letztere wurde aus 3836 g Kupfervitriol in vier Ansätzen hergestellt. Die drei Synthesen verliefen ganz wie die erste. Nur trat dabei die unangenehme Notwendigkeit ein, in sehr großem Maßstabe zu arbeiten, so mußte z. B. die Wasserdampfdestillation in 30 5-Literkolben vorgenommen werden. — Die Natronlauge, mit der das übergegangene Bromxylol gewaschen wurde, wurde ebenso wie die von den früheren Versuchen mit Salzsäure angesäuert; es schieden sich kleine Mengen von stark phenolartig riechendem as-m-Xylenol ab (nachgewiesen mit der Eisenchloridreaktion).

Das erhaltene Bromxylol gab eine Rohausbeute von 659 g = 44 % der Theorie. Es wurde mehrmals der Destillation unterworfen.

1. Destillation aus einem gewöhnlichen Fraktionskolben (b = 721 mm):

Hauptfraktion	I	90—190°	124 g
„	II	190—210°	560 g
„	III	210—310°	13 g.

Im Kolben blieb ein fester Teer zurück.

Hauptfraktion I wurde mit einem Linnemanschen Aufsatz nochmals destilliert:

1. 78—132°, wäßriger Vorlauf,
2. 132—140°, fast die ganze Menge ging genau bei 137° über, diese Fraktion erwies sich als reines rückgebildetes m-Xylol (68 g).

Alles über 140° Siedende wurde zur Hauptfraktion II gegeben. Diese wurde ebenfalls noch einmal mit einem Wurtzschen Aufsatz destilliert:

1. 100—120°, wäßriger Vorlauf
2. 120—140°, zu I, 2 gegeben
3. 140—190°, wasserhelles Öl, das hauptsächlich bei 164° übergeht

} sehr geringe Mengen,

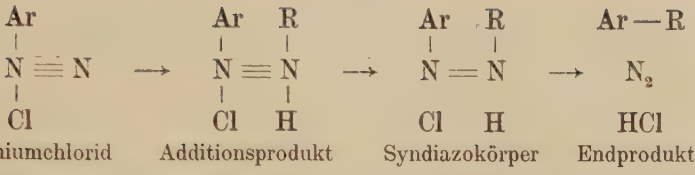
4. 190—210°, fast alles genau bei 201°,
5. über 210°, dicklicher Rückstand im Kolben, der zur Hauptfraktion III gegeben wurde.

Es wurden 540 g reines, bei 201° siedendes (b = 721 mm) Bromxylol von schwach gelblicher Farbe erhalten, das ist eine Reinausbeute von 36% der Theorie.

Das ganze bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebene, harzartige Kupferpulver wurde wieder gesammelt und diesmal $2\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflußkühler mit Benzol erhitzt. Nach dem Verdampfen des Benzols wurde der Rückstand destilliert. Es ergab sich ein Vorlauf von Benzol und Wasser, sehr wenig eines bei 200° übergehenden Öles und eine große Menge festen Teeres.

Als diese Arbeit bis hierher gediehen war (März 1910), erschien in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ (23. Jahrg. 1910 S. 389—392) ein Artikel von G. Heller „Über die verbesserte Sandmeyersche Reaktion“.

Der Verfasser gibt zuerst einen Überblick über die bisherigen Arbeiten auf diesem Gebiete. Er bespricht die Methoden Sandmeyers und Gattermanns und erwähnt im weiteren Verlauf verschiedene Modifikationen. H. und E. Erdmann (A. 1892 272. 141) erzielten durch günstig gewählte Versuchsbedingungen ziemlich hohe Ausbeuten, sie berücksichtigten besonders die Reaktionstemperaturen. Hantzsch und Blagden (B. 1895 28. 1751 und 1900 33. 2544) kamen betreffs der Theorie der Synthese zu der Ansicht, „daß die Zersetzung unter vorübergehender aktiver Beteiligung eines zweiten Stoffes derart erfolgt, daß zunächst ein Additionsprodukt entsteht, welches sich in einen sehr labilen Syndiazokörper umlagert, dessen Zerfall das Endprodukt liefert“. Sie formulierten den Vorgang in folgender Weise:



Hantzsch untersuchte auch die sich bildenden Zwischenprodukte. Er fand zwei Reihen: die eine leitet sich von den eigentlichen Diazoniumverbindungen ab, es sind farblose, beständige Verbindungen, die sich in wäßriger Lösung unter Bildung von Phenol zersetzen. Die zweite Reihe sind Derivate der Syndiazohaloide, unbeständig, farbig und schwer löslich; sie zersetzen sich unter Bildung von Halogenbenzolen. Er konnte auch das Syndiazobenzolkupferbromür und die beständigere p-Bromverbindung isolieren und erhielt bei der Analyse Werte, die für letztere der Formel $BrC_6H_4N_2Br \cdot Cu_2Br_2$ entsprechen.

Heller selbst fand bei der Darstellung des o-Chlortoluol, daß keine Zwischenprodukte mehr beobachtet wurden, und daß die Ausbeute fast theoretisch wurde, wenn die Salzsäure etwas konzentrierter angewendet wurde, als Erdmann es angibt. „War dagegen die Flüssigkeit wesentlich stärker salzsäurehaltig, so blieb ebenfalls die Bildung des Niederschlages aus und die Reaktion verlief bei Zimmertemperatur nur sehr schwach, während sie beim Erwärmen ziemlich stürmisch eintrat, aber keine befriedigende Ausbeute, sondern hauptsächlich Phenol lieferte.“ [1])

Über die Zwischenprodukte bemerkt Heller: „Die Komplexsalze der Cuprohalogenüre sind anscheinend sehr labil und die Vermutung liegt nahe, daß in allen den Fällen solche vorhanden sind, wenn bei guter Ausbeute an Halogenkohlenwasserstoffen die Konzentrationsverhältnisse derart sind, daß es nicht zur Abscheidung eines Zwischenproduktes kommt“.

Weiter bemerkt er, daß die Gattermannsche Reaktion eine Umsetzung ganz anderer Art und von weiterem Umfang als die Sandmeyersche ist.

Die Methode Hellers besteht nun darin, daß er zu einer Kupferchlorürlösung in der Kälte **eine richtig konzentrierte** Diazoniumlösung fließen läßt. Dabei scheiden sich keine Zwischenprodukte ab, die Lösungen mischen sich

---

[1]) Dieses Ergebnis stimmt mit der früher erwähnten Tatsache überein, daß bei der Darstellung von Bromxylol nach der Sandmeyerschen Synthese nur Xylenol erhalten wurde, als um 1 Mol. mehr Bromwasserstoffsäure angewandt wurde (s. S. 21).

ohne Farbenerscheinungen und ohne Gasentwicklung, diese tritt erst nach 1—2 Minuten ein. Dabei zeigte es sich, daß es am vorteilhaftesten sei, bei sehr niederer Temperatur (ungefähr 5°) zu arbeiten.

Zur Erklärung der Phenolbildung führt er folgendes an: „Für die Tatsache, daß durch die Anwesenheit eines großen Überschusses an Halogenwasserstoffsäure bei der Zersetzung der Diazoniumverbindungen der normale Zerfall unter Bildung von Halogenkohlenwasserstoffen nur in geringem Maße erfolgt, ist die Erklärung die, daß die normale Diazoniumverbindung stabilisiert wird und infolgedessen die Umsetzung hauptsächlich unter Bildung von Phenol verläuft. Die Reaktionen zeigen in diesem Fall kaum einen Unterschied in Verlauf und Ausbeute gegenüber den von Gasiorowsky und Weyß (B. 1885 18. 1936) untersuchten Wechselwirkungen von Diazoniumlösungen mit überschüssiger Halogenwasserstoffsäure, also bei Abwesenheit von Kupferhalogenür, wobei die Reaktion erst beim Erwärmen und dann sehr stürmisch eintritt und Phenole neben nicht unbeträchtlichen Mengen von Halogenkohlenwasserstoffen entstehen".

Heller stellte folgende Halogenkohlenwasserstoffe nach seiner Methode dar und erzielte die angegebenen hohen Ausbeuten:

	Ausbeute in % der Theorie	
	roh	rein
Chlorbenzol	100	90
p-Chlortoluol	100	95
o-Chlortoluol	97	90

Diese außerordentlich guten Ausbeuten wurden von keinem der früheren Autoren erreicht.

Die spezielle Vorschrift zur Darstellung von p-Chlortoluol wird von ihm folgendermaßen angegeben:

„Die Kupferchlorürlösung wurde aus 50 g Salz, 500 g 23%iger Salzsäure und 200 g Wasser bereitet, welches man nach erfolgter Lösung zugibt, die Diazoniumlösung wurde aus 53,5 g p-Toluidin, 380 g Wasser, 170 g 23%iger Salzsäure und 150 g Eis dargestellt (diazotiert wurde mit 27 g Natriumnitrit, gelöst in 80 g Wasser). Man läßt bei Zimmertemperatur die Diazoniumlösung zur Kupferchlorürlösung innerhalb 10 Minuten zufließen; bei der Reaktion findet eine Selbsterwärmung von ca. 8° statt, die man zweckmäßig durch Außenkühlung vermeidet. Durch mehrstündiges Stehen läßt man die Umsetzung sich vollenden, erhitzt dann unter Rückfluß auf dem Wasserbad und destilliert schließlich mit Dampf, dem ein nochmaliges Übertreiben nach dem Alkalisieren folgt. Die wäßrige Schicht wird zweimal mit Äther ausgeschüttelt".

Für Chlorbenzol gilt derselbe Ansatz wie der vorhergehende, nur ist statt Toluidin 46,5 g Anilin einzusetzen.

Für o-Chlortoluol fand sich nach mehreren Versuchen ein Ansatz als der beste, bei dem die Kupferchlorürlösung eine geringere Säurekonzentration hat als beim früheren Versuch, und zwar werden zum Kupferchlorür nur 380 g 23%iger Salzsäure (2,4 Mol.) und 330 g Wasser zugegeben. Die anderen Mengen bleiben die gleichen. Die Diazoniumlösung wird innerhalb von 15 Minuten in dünnem Strahl zu der auf 5° abgekühlten Kupferchlorürlösung fließen gelassen. Ohne Kühlung steigt die Temperatur um 20—22°. Das übrige Verfahren ist dasselbe wie beim p-Chlortoluol.

Es wäre weit über den Rahmen dieser Arbeit hinausgegangen, wäre für die Darstellung des Bromxylol das Optimum aller Bedingungen, besonders der Säurekonzentrationen, ausprobiert worden. Der Versuch mußte sich darauf beschränken, den Ansatz für die beste Gewinnung des p-Chlortoluol mutatis mutandis auf die Herstellung des Bromxylol zu übertragen. Es kam hauptsächlich darauf an, ob auf diese Weise eine bessere Ausbeute erzielt werden könnte als nach der Gattermannschen Reaktion.

Das nötige Kupferbromür wurde für die Vorversuche selbst hergestellt; als später größere Mengen benötigt wurden, wurde es von Kahlbaum bezogen. Nach Gmelin-Krauts Handbuch der anorg. Chemie 7. Aufl. 1909 Bd. 5, 1 S. 935 wird es u. a. folgendermaßen dargestellt:

„Man leitet Schwefeldioxyd in eine warme Lösung von 20 g Kupfervitriol und 8 g Bromnatrium in 300 ccm Wasser, filtriert schnell, wäscht mit wäßriger SO_2-Lösung und trocknet auf porösem Ton über Ätzkali in der Luftleere. Die Mutterlauge gibt beim Erhitzen noch Kristalle". (Bodländer und Storbeck, Z. f. anorg Ch. 1902 31. 459; Lean und Whatmough, Soc. 1898 73. 150; Chem. N. 1898 77. 56.)

Diesem Vorgang entspricht folgende Formel:

$$2\,CuSO_4 + 4\,NaBr = 2\,CuBr_2 + 2\,Na_2SO_4$$
$$2\,CuBr_2 + SO_2 + 2\,H_2O = Cu_2Br_2 + H_2SO_4 + 2\,HBr.$$

Nach dieser Vorschrift wurde in eine warme Lösung von 130 g Kupfervitriol und 54 g Bromnatrium in 2 l Wasser, die sich in einem großen Kolben befand, Schwefeldioxyd eingeleitet, das aus einer konzentrierten Lösung von 110 g Natriumbisulfit durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und mittels einer vorgeschalteten Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Das Kupferbromür fiel sofort als weißer Niederschlag aus, dieser wurde nach den oben ge-

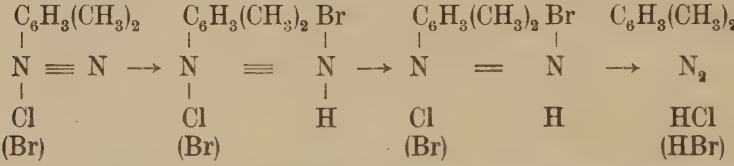
machten Angaben schnell abgesaugt und getrocknet. Die Ausbeute betrug 50 g = 66 % der Theorie.

Nun wurden zwei Versuche unternommen, Bromxylol darzustellen mit den Säurekonzentrationsverhältnissen, die Heller für p-Chlortoluol angibt. Die molekularen Relationen bei ihm sind:

1. für die Kupferhalogenürlösung $^1/_4$ Mol. Kupferhalogenür und 3,2 Mol. Säure;

2. für die Diazoniumlösung $^1/_2$ Mol. Base, 1,07 Mol. Säure und $^1/_2$ Mol. Natriumnitrit (+ einem kleinen Überschuß).

Wenn die Formulierung der Sandmeyerschen Synthese nach Hantzsch richtig ist (s. S. 27), so muß gleichviel Bromxylol entstehen, ob nun das Xylidin mit Bromwasserstoffsäure oder mit Salzsäure diazotiert wird.



Um dies zu untersuchen, wurde beim ersten Versuch mit Bromwasserstoffsäure, beim zweiten mit Salzsäure diazotiert. Für die Kupferbromürlösung wurde statt der Bromwasserstoffsäure so viel Bromkalium und Schwefelsäure zugegeben, daß die daraus gebildete Säure dem richtigen molekularen Verhältnis entsprach. Das reine Xylidin wurde für die Versuche nach Heller durch mehrmaliges Fraktionieren aus dem Rohxylidin gewonnen (s. S. 18—19).

Die Ansätze für den ersten Versuch waren:

1. Kupferbromürlösung.

71,8 g	Kupferbromür	$^1/_4$ Mol.
380,8 g	Bromkalium	3,2 „
163,3 g	konz. Schwefelsäure	
600 g	Wasser.	

2. Bromwasserstoffsaure Xylidinlösung.

60,5 g	m-Xylidin	$^1/_2$ Mol.
180,6 g	Bromwasserstoffsäure (48 %)	1,07 „
380 g	Wasser	
150 g	Eis.	

3. Nitritlösung.

37 g	Natriumnitrit	etwas über $^1/_2$ Mol.
80 g	Wasser.	

Für den zweiten Versuch blieb die erste und dritte Lösung dieselbe, nur die zweite hatte nachstehende Zusammensetzung:

60,5 g m-Xylidin
104,8 g konz. Salzsäure (37%) 1,07 Mol.
380 g Wasser
150 g Eis.

Die Synthese verlief im Detail folgendermaßen:

Zuerst wurde die Kupferbromürlösung (1) hergestellt. Das Bromkalium löste sich nur zum Teil in der konzentrierten Schwefelsäure; nach der Zugabe von 600 g Wasser ging zwar der größte Teil in Lösung, ein Viertel des Salzes blieb aber trotz Erhitzens noch ungelöst. Es wurde nun das Kupferbromür zugegeben, die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot, später gelb, und es löste sich auch der Rest des Bromkaliums. Wasser wurde danach keines mehr zugegeben.

Das Wasser- und Säuregemisch der Lösung 2 wurde von außen eisgekühlt und dazu das ebenfalls gekühlte Xylidin gegeben. Die Mischung erhitzte sich, es schied sich an der Oberfläche das bromwasserstoffsaure Xylidin als gelbes Öl ab, das beim Erkalten zu schönen Kristallen erstarrte.

Inzwischen wurde das Natriumnitrit unter Erhitzen in der angegebenen Menge Wasser gelöst und auch mittels Außenkühlung auf eine niedere Temperatur gebracht (Lösung 3).

Zu Lösung 2, die schon in Eis stand, wurde nun die angegebene Menge Eis getan und unter Umrühren aus einem Tropftrichter mit Lösung 3 tropfenweise diazotiert. Auf vollständige Diazotierung wurde mit Jodkaliumstärkepapier geprüft.

Mittlerweile war auch Lösung 1 außen gekühlt und so auf die Temperatur von ca. 5° gebracht worden. Zu ihr wurde die Diazoniumlösung aus einem großen Tropftrichter in dünnem Strahl fließen gelassen, was ungefähr 10 Minuten dauerte; gleichzeitig wurde stark gerührt. Es schied sich sofort, sowie der erste Tropfen der Diazoniumlösung in die Kupferbromürlösung kam, ein grellroter Niederschlag ab, der, als alles zugegeben war, in beträchtlicher Menge oben schwamm, während die darunter befindliche Lösung schwarzgrün und später hellgrün wurde. Dabei bemerkte man eine fortwährende leichte Gasentwicklung (Stickstoff).

Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen; am Morgen hatte sich der Niederschlag in ein braunes Öl verwandelt. Es wurde noch am Rückflußkühler auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erwärmt, ohne daß das Öl eine Veränderung erlitt. Dann wurde mit Dampf destilliert; es ging ein gelbes, trübes Öl über, im Kolben blieb aber noch viel teerartiges Öl zurück. Das Übergetriebene wurde alkalisch gemacht, wieder mit Wasserdampf behandelt, im Scheidetrichter von der wäßrigen Schicht getrennt und diese zweimal ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers

wurde das zurückbleibende Öl mit dem anderen vereint und mit einem Wurtzschen Aufsatz fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 190—210° über, das meiste genau bei 197° (b = 714 mm), war also Bromxylol. Die Ausbeute betrug 50 g = 54 % der Theorie.

Der zweite Versuch, wobei mit Salzsäure diazotiert wurde, verlief genau so wie der erste, nur war die Ausbeute etwas schlechter. Es wurden nach dem Fraktionieren 40 g reines Bromxylol erhalten = 43 % der Theorie.

Der Verlauf der beiden Versuche zeigt, daß die Formulierung, wie sie Hantzsch annimmt, ihre Berechtigung hat. — Im Gegensatz zu Hellers Angaben bildete sich hier ein rotes Zwischenprodukt, das sich bei 12 stündigem Stehen unter Stickstoffentwicklung zersetzte. Es mag dies daran liegen, daß die für Chlortoluol genügende Säurekonzentration für ein Xylolderivat nicht stark genug war; andererseits scheint aber auch das Bromkomplexsalz schwerer löslich zu sein als das Chlorsalz, worauf später noch zurückgekommen wird.

Nun wurde die Synthese nach Heller im großen ausgeführt. Es wurden zuerst durch mehrmaliges Fraktionieren aus Rohxylidin 863 g reinstes Xylidin hergestellt; dieses wurde in 14 Teilen zu je 60,5 g in Bromxylol umgewandelt. Die drei Lösungen wurden in allen Fällen genau wie früher bereitet, nur daß bei der Lösung 2 statt der Bromwasserstoffsäure ebenfalls Bromkalium (127 g) und konzentrierte Schwefelsäure (60 g) verwendet wurden; die Mengen entsprechen 1,07 Mol. Säure.

Es war zu beachten, daß die Lösung 1 immer sehr gut gekühlt war. Wenn dies nicht der Fall war, so bildeten sich beim Zugeben der Lösung 2 große Mengen brauner Stickoxydgase. Es ist deshalb angezeigt, diese Operation unter dem Abzug vorzunehmen. Die vereinigten Lösungen wurden durchschnittlich zwei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade erhitzt. Dabei hatte sich das rote Zwischenprodukt noch nicht zu Öl zersetzt wie beim Stehen über Nacht, die Zersetzung begann erst beim Erhitzen. Sobald die Gasentwicklung so stark geworden war, daß die Oberfläche der Flüssigkeit leicht wellenförmig bewegt wurde, mußte sofort die Flamme unter dem Wasserbad abgedreht werden. Bei längerem Erhitzen trat sonst so starke Selbsterwärmung ein, daß trotz des Rückflußkühlers Bromxyloldämpfe entwichen, außerdem zeigte sich eine äußerst heftige Gasentwicklung. Wurde aber mit der weiteren Wärmezufuhr rechtzeitig aufgehört, so trat nur eine leichte Selbsterhitzung und eine mäßige Gasbildung ein. In einer halben Stunde war das ganze rote Zwischenprodukt auf dem

Wasserbad in braunes Öl verwandelt. Am Ende der Wasserdampfdestillation ging ein teeriges Öl über, das ausschließlich Xylenol war, auch der Teerrückstand im Kolben roch stark nach Phenol.

Zu dieser Synthese wurden 7112 g Bromkalium und 1008 g Kupferbromür verbraucht. Die Rohausbeute an Bromxylol betrug 760 g = 58 % der Theorie.

Dieses rohe Bromxylol war dunkelgelb, es wurde nochmals mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und dann aus einem gewöhnlichen Fraktionierkolben destilliert (b = 703 mm).

1. Vorlauf bis zu 120°,
2. 120—160° sehr wenig,
3. 160—210° das meiste bei 199,5°,
4. teeriger Rückstand.

Die Fraktionen 2 und 3 wurden mit einem Wurtzschen Aufsatz noch einmal destilliert (b = 705 mm).

1. Vorlauf bis 120°,
2. 120—180°,
3. 180—190°,
4. 190—204° fast alles genau bei 199°,
5. über 204° dunkelrotes Öl.

Das auf diese Weise rein erhaltene Bromxylol war schwach gelblich und wog 577 g, das ist eine Reinausbeute von 44 % der Theorie.

Es ist kein Zweifel, daß die Ausbeute nach dieser Methode, wenn sie modifiziert würde, noch bedeutend zu erhöhen wäre, jedenfalls war sie die höchste von den drei angewendeten Synthesen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Reinausbeute an Bromxylol in Prozenten der Theorie:

nach Sandmeyer	22
„ Gattermann	36
„ Heller	44.

Im ganzen wurden nach den verschiedenen Methoden 1259 g reines Bromxylol hergestellt.

Es wurde ferner für Untersuchungen, die später besprochen werden, das p- und o-Bromtoluol aus den entsprechenden Toluidinen nach derselben Methode hergestellt. Das ganze Verfahren verlief genau so wie beim Bromxylol, nur daß statt Xylidin $^1/_2$ Mol. Toluidin (53,5 g) verwendet wurde. Es bildete sich beim Zusammengeben der Lösungen ebenfalls ein grellrotes Zwischenprodukt, die Lösung selbst färbte sich gelbgrün. Obwohl also die Konzentrationsverhältnisse vollkommen den von Heller angegebenen entsprachen, bildete sich hier beim Bromtoluol ein

gefärbtes Zwischenprodukt, während beim Chlortoluol keins entstand. Vermutlich ist das Bromkomplexsalz schwerer löslich als das Chlorderivat (s. S. 32).

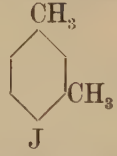
Aus der Natronlauge wurden in beiden Fällen größere Mengen von Kresolen abgeschieden. — Nach einmaligem Fraktionieren ergab sich eine Ausbeute

1. für p-Bromtoluol (178—184°, b = 703 mm) von 63 g = 74% d. Th.
2. für o-Bromtoluol (174—180°, b = 702 mm) von 50 g = 58% d. Th.

Dazu ist noch zu bemerken, daß für o-Bromtoluol die gleichen Säurekonzentrationen angewendet wurden wie für das p-Derivat.

Anhang.

1. Jodxylol.

Für Versuche bei der Fittigschen Synthese wurde auch das as-m-Jodxylol (1, 3, 4)  benötigt, das bedeutend einfacher gewonnen werden kann als das Bromxylol, da man zu der Diazoniumlösung nur eine Jodkaliumlösung ohne jeden Überträger hinzuzugeben braucht.

Zuerst wurde es von Hammerich (B. 1890 23. 1634) hergestellt. Er löste as-m-Xylidin (60 g) und verdünnte Schwefelsäure und diazotierte unter Eiskühlung mit 40 g Natriumnitrit. Zu der Diazoniumlösung gab er langsam eine Lösung von 83 g Jodkalium, wobei starke Stickstoffentwicklung eintrat. Das zum Schluß auf dem Boden des Kolbens liegende tiefbraun gefärbte Öl wurde von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt, mit etwas Natronlauge und darauf mit Wasser gewaschen und schließlich über einem Stückchen festen Ätzkalis wiederholt destilliert.

Das so dargestellte Jod-m-xylol bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 232° siedet und das spezifische Gewicht 1,6609 bei 13° hat. In Kältemischung erstarrt es nicht.

In Formeln gebracht ist der Vorgang folgender:

$$C_6H_3(CH_3)_2N = NSO_4H + KJ = C_6H_3(CH_3)_2N = NJ + KHSO_4$$
$$C_6H_3(CH_3)_2N = NJ \qquad = C_6H_3(CH_3)_2J + N_2.$$

Für diese Arbeit wurde Jodxylol nach dem Verfahren von Willgerodt und Howells (B. 1900 33. 842) dargestellt, die

von reinem Xylidinazetat ausgingen. Es wurden 90,3 g Xylidinazetat in 750 ccm Wasser und 100 g konzentrierte Schwefelsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 34,5 g Natriumnitrit (in 100 ccm Wasser gelöst) diazotiert. Dann wurde mit 83 g Jodkalium in einer Lösung von 100 ccm Wasser jodiert, wobei fast keine Jodausscheidung stattfand.

Das abgeschiedene Öl wurde — nach der Vorschrift der Verfasser — nicht mit Wasserdampf übergetrieben, sondern im Scheidetrichter von der übrigen Flüssigkeit getrennt, mit Natronlauge gewaschen und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde, ebenfalls nach den Angaben der Autoren, getrocknet, indem sie durch ein mit Chlorkalziumstücken gefülltes Filter gegossen wurde, dabei traten aber ziemliche Verluste ein. Willgerodt und Howells bemerken, daß sich das Jodxylol unter Braunfärbung zersetzt, wenn es nicht über Ätznatron fraktioniert wird, in letzterem Fall hält es sich Monate lang wasserhell. Sie erzielten eine Ausbeute von 86 % und benötigten zur Darstellung 3—4 Stunden.

Nach dem Verdampfen des Äthers wurde also zweimal über einem festen Stückchen Ätznatron fraktioniert, es ging ein schwach gelbliches Öl genau zwischen 223—225 über im Gewicht von 69 g = 60 % der Theorie. Die geringere Ausbeute war vermutlich durch die Verluste bei der Schnelltrocknung bedingt.

Edinger und Goldberg (B. 1900 33. 2878) erhalten Jodxylol auf dieselbe Weise wie Bromxylol (s. S. 15), indem sie m-Xylol in Benzinlösung mit Jodschwefel und konzentrierter Salpetersäure 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzen. Ihre Ausbeute beträgt 75 % der Theorie. Daß sie as-m-Jodxylol erhielten, wiesen sie durch Oxydation nach. Der Siedepunkt des Jodxylols wird aber von den einzelnen Autoren nicht einheitlich angegeben. Es finden:

Hammerich	Sp. 232°	
Bauch (B. 1890 23. 3118)	„ 233°	(unkorr.) nach Hammerichs Methode dargestellt,
Edinger und Goldberg	„ 220°	
Ullmann (A. 1904 332, 45)	„ 230°	(b = 742 mm),
der Verfasser	„ 223—225°.	

Willgerodt und Howells machen keine Angaben über den Siedepunkt.

2. Dixylyl.

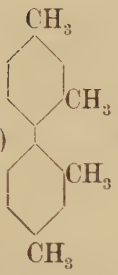
Bei der Gattermannschen Reaktion hatte sich, als der harzartige Kupferrückstand mit Benzol extrahiert wurde, nach dem

Verdampfen des Benzols ein dickes Öl in kleinen Mengen abgeschieden, das bei 300° siedete und das für Dixylyl gehalten wurde. Um darüber Gewißheit zu erhalten, wurde die Darstellung von Dixylyl nach zwei Methoden näher untersucht.

Das Diphenyl erhält Gattermann (B. 1890 23. 1216), indem er zu diazotiertem Anilin Kupferpulver und Alkohol zugibt. Er verfuhr dabei in folgender Weise: 31 g Anilin, gelöst in einem Gemisch von 40 g konzentrierter Schwefelsäure und 150 g Wasser, wurden mit 23 g Natriumnitrit diazotiert. Zu der Diazolösung gab er 100 g 90%igen Alkohol und setzte allmählich 50 g Kupferpulver hinzu unter fortwährendem Umrühren mit einer Turbine. Es trat hiebei eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein, und die Temperatur stieg gegen Ende des Versuches auf 30—40°. Nachdem er etwa eine Stunde gerührt hatte, unterwarf er das gesamte Reaktionsgemisch der Destillation mit Wasserdampf. Es ging hiebei zunächst ein großer Teil des Alkohols nebst geringen Mengen eines flüchtigen, in Wasser unlöslichen Öles über. Es wurde von Zeit zu Zeit geprüft, ob eine Probe des Destillates auf Zusatz von Wasser einen festen Körper abschied. Sobald dies der Fall war, wechselte er die Vorlage und setzte das Destillieren so lange fort, als noch Kristalle von Diphenyl übergingen. Dasselbe destillierte in vollkommen reinem Zustande über und, er verfuhr, um es von dem wäßrigen Destillate zu trennen, so, daß er die gesamte Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmte, wobei das Diphenyl schmolz und sich in Form eines großen Tropfens ansammelte, von welchem er nach dem Erkalten die wäßrige Flüssigkeit leicht abgießen konnte. Auf diese Weise erhielt Gattermann aus der oben angegebenen Quantität Anilin im Durchschnitt 6—7 g Diphenyl = 16% der Theorie.

„Über den Mechanismus der Reaktion", fährt er fort, „vermögen wir zurzeit noch nichts Bestimmtes anzugeben; jedenfalls findet die Reduktion des Diazobenzols zu Diphenyl zum Teil auf Kosten des Alkohols statt, da nämlich bei der Destillation sehr deutlich der Geruch nach Aldehyd sich bemerkbar macht, teils scheint auch das Kupfer zur Diphenylbildung in der Weise mitzuwirken, daß dasselbe in Oxydationsprodukte übergeht."

Gattermann wendet dann noch statt des Kupferpulvers Zinkstaub und Eisenpulver mit ungefähr dem gleichen Erfolg an.



Das Dixylyl (1, 3, 1′, 3′) wurde zuerst von Fittig (A. 1868 147. 38) dargestellt, indem er in ein Gemisch von Toluol und Xylol Natrium eintrug und, wenn jede Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, reines wasserfreies Monobromxylol dazugab. Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen in einem Wasserbad vollständig gemacht. Es bildete sich sehr viel regeneriertes Xylol, aber auch eine Fraktion, die stark lichtbrechend war, bei 290—295° siedete und die Zusammensetzung des Dixylyls besaß.

Oliveri (Gazz. 1882 12. 158) erhielt es durch Schütteln und Erwärmen im Wasserbad von 1 Vol. käuflichen Xylols mit $1^1/_2$ Vol. Vitriolöl. Es riecht nach Copaivabalsam und fluoresziert. Sp. 293—297°.

Ullmann (A. 1904 332. 45) fand, daß sich bei der Einwirkung von feinverteiltem Kupfer aus Jodbenzol und seinen Derivaten unter Erwärmen Biphenyl bezw. dessen Derivate in einer viel besseren Ausbeute bilden als bei der Fittigschen Synthese. Die Einwirkungstemperatur lag gewöhnlich bei 210—220°. Als Kupfer wurde Naturkupfer C von der Firma Bernhard Ullmann & Cie. in Fürth verwendet, das äußerst fein gepulvert ist. Die Darstellung des Dixylyls beschreibt Ullmann in folgender Weise:

„Behufs Überführung in Bixylyl wurden 40 g Jodxylol (nach Hammerichs Methode dargestellt) in einem kleinen Ballon im Metallbade auf 228—230° erhitzt und in kleinen Portionen die gleiche Menge Kupfer hinzugefügt. Die anfangs dünnflüssige Masse wird dickflüssiger, man steigert die Temperatur langsam auf 260° und erhält die Schmelze hiebei während 20—25 Minuten. Das mittels Äther ausgezogene Reaktionsprodukt destilliert vollständig zwischen 265—300° über. Beim Abkühlen scheiden sich 16 g (= 86 % der Theorie) einer festen kristallinischen Verbindung aus, die durch scharfes Absaugen von den sie begleitenden öligen Bestandteilen getrennt werden. Zu ihrer völligen Reinigung werden sie nochmals destilliert. Die Substanz geht jetzt fast vollständig zwischen 280 und 290° über, und zwar siedet der größte Teil bei 288° und wird beim Erkalten

sofort fest. Der Schmelzpunkt liegt bei 36°. Durch Kristallisation aus Alkohol erhält man das 2, 2'—4, 4'-Bixylyl in schönen, großen, wohlausgebildeten Kristallen, die bei 41° schmelzen und bei 288° unter einem Druck von 722 mm scharf sieden. Sie sind leicht löslich in Äther, Benzol und warmem Alkohol".

Zuerst wurde ein Versuch unternommen, nach Gattermanns Verfahren für Diphenyl aus Xylidin mit Kupferpulver Dixylyl darzustellen. Es wurden 40 g Xylidin diazotiert und mit Alkohol und Kupferpulver unter Rühren versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Mit Wasserdampf wurde ein Öl übergetrieben, dieses mit Natronlauge geschüttelt und mit Äther aufgenommen. Zweimal fraktioniert, siedete es zwischen 199 und 203°. Dixylyl hatte sich also auf diese Weise nicht gebildet. Vermutlich war das Öl der Äthyläther des Xylenols $C_6H_3(CH_3)_2OC_2H_5$; er wurde zwar noch nicht dargestellt, aber die Siedepunkte der isomeren Xylenoläthyläther liegen ungefähr bei der gleichen Temperatur. So siedet der Äthyläther des p-Xylenols bei 198,8° (b = 748 mm) nach Stohmann, Rodatz und Herzberg (J. f. pr. Ch. 1887 (2) 35. 25), der des v-o-Xylenols bei 207° (unkorr.) und der des a-o-Xylenols bei 208° (i. D.) nach Moschner (B. 1900 33. 743). Um auf die Richtigkeit der Annahme zu prüfen, wurden 2 g des Öles im Druckrohr mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Zuerst wurde auf 230° erwärmt, dabei zerplatzte aber das Rohr. Bei einem zweiten Versuch mit der gleichen Menge wurde die Temperatur drei Stunden auf 200° gehalten, danach machte sich beim Öffnen ein leichter Phenolgeruch bemerkbar, die Zersetzung war aber nur in sehr geringem Maße eingetreten.

Nun wurde Dixylyl nach Ullmanns Methode dargestellt. 7 g reines Jodxylol wurden in einem Kölbchen mit 7 g Naturkupfer C, das im Laboratorium von einem früheren Versuche her vorhanden war, versetzt und im Luftbad zuerst auf 230° und dann langsam auf 260° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde genau, wie es Ullmann angibt, behandelt, mit Äther aufgenommen und fraktioniert. Es ging ungefähr bei 290° über und ergab auch eine kleine Menge Kristalle vom Sm. 35°.

Das bei der Gattermannschen Bromxylolsynthese erhaltene dicke Öl gleicht diesem Dixylyl sehr im Aussehen, erstarrt aber in der Kälte nicht. Wahrscheinlich war es etwas verunreinigt, und eine Reinigung war bei der geringen Menge nicht gut möglich.

IV. Die Fittigsche Synthese.

Aus dem erhaltenen Bromxylol wurde mittels der Fittigschen Synthese das Äthylxylol dargestellt. Es sei hier zuerst die

praktische Ausführung besprochen, daran anschließend werden dann die Theorien dieser Synthese behandelt.

1. Praktische Ausführung.

Die grundlegende Vorschrift zur Ausführung der Synthese geben Fittig und König (A. 1867 144. 277) bei der Darstellung des Äthylbenzols. An diese Angaben haben sich alle anderen Autoren mit sehr wenig Ausnahmen strenge gehalten, für welche Kohlenwasserstoffe immer sie auch die Synthese verwendeten. Auch Gattermann gibt in seinem Lehrbuch „Die Praxis des organischen Chemikers" die Darstellung des Äthylbenzols genau nach dieser Vorschrift an. Einleitend bemerken Fittig und König: „Wir glauben um so mehr unsere Erfahrungen hier mitteilen zu müssen, da dem einen von uns wiederholt und selbst von sehr ausgezeichneten Chemikern die Bemerkung gemacht worden ist, daß die Ausbeute an den neuen Kohlenwasserstoffen nur eine verhältnismäßig geringe sei". Meritorisch führen sie weiter aus: Eine wenn auch nicht theoretische, doch sehr gute Ausbeute wird immer erzielt, wenn die Materialien absolut wasserfrei sind. Die Verdünnung mit Äther ist unbedingt erforderlich. Der Äther wird wasserfrei gemacht, wenn man ihn 24 Stunden über Chlorkalzium stehen läßt. Zur Synthese wird das Doppelte des Volumens der gemischten Bromide verwendet. Das Natrium muß in sehr dünne Scheiben zerschnitten und sofort in den Äther fallen gelassen werden, der mit Wasser gekühlt wird. Es ist gut, vom Natrium das $1^1/_2$ fache der Theorie anzuwenden. Die Gasentwicklung des Natrium im Äther hört bald auf, und die Flächen sind metallisch glänzend. Die Temperatur des Wasserbades wird durch Eis auf 0^0 gebracht und das Gemisch der Bromide, die vollständig trocken sein müssen, durch einen Kühler zugegeben. Die Ausbeute wird vergrößert, wenn vom Alkylbromid ein Viertel mehr als theoretisch erforderlich zugegeben wird. Meistens wird das Natrium bald dunkel und sinkt zu Boden. Manchmal dauert es aber einen Tag oder länger. Man soll aber ruhig warten, bis die Reaktion von selbst eintritt, und nicht erwärmen, da die Reaktion sonst zu heftig wird. Je ruhiger die Reaktion verläuft, desto größer ist die Ausbeute. Hat die Entwicklung einmal begonnen, so verläuft sie sehr stark, meistens in 1—2 Stunden. Die Abkühlung muß immer sehr stark sein, denn die Reaktionswärme ist sehr groß. Nach dem Abdampfen des Äthers wird die Flüssigkeit mit einer leuchtenden, im Kreise bewegten Flamme abdestilliert, während

der Kolben beim Halse freischwebend eingespannt ist. Wenn auf diese Weise gearbeitet wurde, betrug die Ausbeute bis 75 %.

Aber schon bei der Darstellung des Diäthylbenzols aus Bromäthylbenzol mußten die Verfasser zugeben, daß trotz Beobachtung aller dieser Vorschriften die Reaktion bei weitem nicht so glatt ging und die Ausbeute viel geringer war.

Stahl hielt sich in seiner Dissertation bei der Gewinnung der drei isomeren Äthylxylole im großen und ganzen an die oben angegebenen Grundregeln. Im Detail verfuhr er folgendermaßen: Er schnitt 25 g möglichst oxydfreies, metallisches Natrium in papierdünne Scheiben, was mit behandschuhten Händen ausgeführt wurde. Die Scheiben wurden zwischen Fließpapier gepreßt und in ein langhalsiges Kölbchen von 300 ccm Inhalt geworfen, in dem sich 50—60 ccm Äther befanden. Der Äther war durch längeres Stehen und mehrmaliges Übersieden über Natrium möglichst wasserfrei gemacht. Nachdem die Gasentwicklung vorüber war, zeigten die Natriumscheiben matt silberglänzende Flächen. Nun wurde ein Gemenge von 70 g Bromxylol und 73 g Jodäthyl zu dem Kolbeninhalt gegeben und der Kolben mit einem Kork mit langer Steigröhre versehen. Nach Fittigs Vorschrift wurde $^1/_6$—$^1/_4$ mehr Jodäthyl und Natrium verwendet als die Theorie erforderte. 3—4 solcher Synthesen wurden zugleich angesetzt und die Kolben in einem Gefäß mit Eiswasser gekühlt. Nach 2—3 Stunden waren die Natriumscheiben blau angelaufen und zu Boden gesunken. Das Eiswasser wurde während der ersten zwei Tage zeitweilig erneuert. Später wurden die Kolben bei gewöhnlicher Temperatur im Wasserbade gehalten. Nach 6—8 Tagen war der Kolbeninhalt schmutzig braun und es zeigte sich ein unangenehmer penetranter Geruch. Dann wurde die Reaktion als beendigt angesehen. Auf diese Weise trat nie eine stürmische und plötzliche Reaktion ein. Nun wurde der Äther auf dem Wasserbade abgedampft und der Kolbeninhalt mittels freier Flamme übergetrieben, bis im Kolben nur schwammige poröse Massen von Natrium bezw. Jod- und Bromnatrium zurückblieben. Dann wurde fraktioniert destilliert, $^1/_3$ des Gemenges bestand aus zurückgebildetem Xylol, ein zweites Drittel ging zwischen 170—200° über und enthielt das gebildete Äthylxylol, das letzte Drittel war eine höher siedende, schwach bläulich fluoreszierende Flüssigkeit, vermutlich höhere Kondensationsprodukte des Xylols. Der Anteil, der zwischen 170 und 200° überging, wurde sorgfältig fraktioniert. Die Ausbeute an reinem Äthylxylol betrug 20—25 % der Theorie. (Auf diese Angabe Stahls wird später noch zurückgekommen werden.)

Mit Berücksichtigung dieser Literaturstellen wurde zu

eigenen Versuchen geschritten, und zwar wurden zuerst zwei kleine Vorversuche unternommen. Der dazu verwendete Äther wurde nach den Angaben Gattermanns (Praxis des org. Chem. 8. Aufl. S. 245) gereinigt. Der käufliche Äther wurde zur Alkoholentfernung dreimal je mit seinem halben Volumen Wasser im Scheidetrichter geschüttelt, dann wurde er 2 Stunden über nicht zu wenig Chlorkalzium stehen gelassen, um das Wasser zu entfernen, zum Schlusse wurde er filtriert. Als erster Versuch wurde der gereinigte Äther in einem Kölbchen mit 3 g dünngeschnittenem Natrium versetzt, wobei aber eine äußerst starke Gasentwicklung eintrat. Daraus ging hervor, daß der Äther auf diese Weise nicht vollständig getrocknet werden konnte. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde ein Gemisch von 10 g Bromxylol und 6 g Bromäthyl zugegossen. Trotz starker Eiskühlung war die Einwirkung sehr stürmisch. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Kolbeninhalt mit leuchtender Flamme übergetrieben, es hatte sich nur eine kleine Menge Öl gebildet, ca. 2 g, das keinen festen Siedepunkt zeigte.

Beim zweiten Vorversuch wurden 12,5 g Jodxylol und 6 g Bromäthyl zu natriumhaltigem Äther gegeben, die Reaktion war etwas ruhiger, aber auch hier bildete sich nur sehr wenig Öl, das trotz zweimaligen Fraktionierens nicht konstant überging.

Der nächste Versuch wurde in größerem Maßstab ausgeführt. Der Äther wurde wieder nach Gattermanns Vorschrift behandelt, nur wurde er jetzt 48 Stunden über Chlorkalzium stehen gelassen. Die Synthese wurde in 3 Kölbchen von je 300 ccm Inhalt ausgeführt. Der Ansatz für jedes Kölbchen war:

70 g reines Bromxylol,
52 g „ Bromäthyl (theoretisch erforderlich 41 g),
52 g Natrium „ „ 17,4 g),
60 ccm trockener Äther.

Das Natrium wurde zwischen Fließpapier vom anhaftenden Petroleum befreit, von Krusten gereinigt und rasch in dünne Scheiben geschnitten, es war aber dabei nicht zu verhindern, daß es etwas Luftfeuchtigkeit anzog. Als es in den Äther geworfen wurde, trat sofort eine starke Gasentwicklung auf, die später langsamer wurde, aber erst nach 4 Stunden gänzlich aufhörte. Die Kölbchen wurden inzwischen gut in Eis gekühlt. Das Bromxylol und das Bromäthyl waren durch 24stündiges Stehen über Chlorkalzium getrocknet worden. Als nun in das erste Kölbchen das Bromxylol-Bromäthylgemisch, so wie Stahl es angibt, einfach eingegossen wurde, entstand trotz der Kühlung ein so heftiges Aufschäumen unter Wärmeentwicklung, daß die

Hälfte des Äthers und des Bromäthyls abdestillierte. Darauf wurden die zwei anderen Kölbchen mit langen Steigrohren versehen, und durch diese wurde das Gemisch im Verlauf von 45 Minuten in sehr kleinen Portionen zugesetzt. Die Flüssigkeit schäumte jedesmal etwas auf, beruhigte sich aber immer bald; jedenfalls destillierte nichts mehr über. Das Natrium nahm bald eine blaue Färbung an. Die Kölbchen blieben zwei Tage in Eiswasser stehen und weitere sechs Tage in gewöhnlichem Wasser. Als sie herausgenommen wurden, war das Natrium ganz schwarz und zerfallen, die darüber stehende Flüssigkeit war braun. Nach Verdampfen des Äthers auf dem Wasserbad wurde mit einer großen leuchtenden Flamme übergetrieben, das erste Kölbchen ergab 21 g, die beiden anderen je 28 g Öl, zusammen 77 g. Dieses wurde aus einem gewöhnlichen Kolben fraktioniert.

1. Vorlauf bis 110°;

2. 110—160°, das meiste geht scharf zwischen 138—140° über, ist also zurückgebildetes m-Xylol;

3. 160—205°, bei dieser Fraktion stieg das Thermometer beständig, es war kein fixer Siedepunkt zu bestimmen;

4. über 205°, im Kolben blieb ein dunkelrotes Öl zurück.

Die Fraktion 3 war halogenhaltig (Probe mit Kupferoxyd am Platindraht in der Flamme), enthielt also noch unzersetztes Bromxylol; diese Fraktion wog 23 g, das regenerierte m-Xylol ungefähr auch soviel. Nimmt man an, daß die Fraktion 3 ausschließlich Äthylxylol enthielte, was natürlich nicht der Fall war, so wäre das eine Ausbeute von nur 15% der Theorie. Die Fraktionen wurden aufgehoben, um später mit anderen gemeinsam weiter fraktioniert zu werden.

Fittig und König erwähnen ausdrücklich in ihrer oben zitierten Abhandlung, wie schädlich jede Spur von Feuchtigkeit auf die Ausbeute wirkt. Das schlechte Resultat der Synthese schien daher bedingt durch Spuren von Feuchtigkeit, die sich teils durch die Chlorkalziumtrocknung nicht aus dem Äther hatten entfernen lassen, zum größten Teil aber durch die Wasseranziehung der geschnittenen Natriumscheiben verursacht waren. Die nächste Synthese wurde deshalb unter vollständigem Ausschluß auch der geringsten Menge Feuchtigkeit ausgeführt.

Der Äther wurde diesmal so behandelt, wie es Gattermann in seinem Lehrbuch (l. c. S. 311) für die Grignardsche Reaktion vorschreibt. 500 ccm Äther wurden dreimal mit je 200 ccm Wasser ausgeschüttelt und mehrere Stunden über Chlorkalzium getrocknet. Darauf wurde der Äther vom Chlorkalzium abgegossen und in einem Destillierkolben über einigen dünnen

Scheiben blanken Natriums weiter getrocknet, wobei der Kolben mit einem Kork, in dem ein Chlorkalziumrohr steckte, verschlossen war. Sollten die Natriumscheiben anlaufen, dann müssen einige neue hinzugegeben werden, bis sie blank bleiben und die Gasentwicklung aufhört, was in 2—3 Stunden der Fall ist. Nun wurde der Äther aus demselben Kolben abdestilliert und in einer Saugflasche aufgefangen, hinter deren Saugrohr ein Chlorkalziumrohr geschaltet war. Kühler und Saugflasche waren vorher mit Äther ausgespült und vollkommen getrocknet worden.

Auch die Kölbchen und Steigröhren für die Synthese wurden mit Äther ebenso gespült und getrocknet.

Beim Schneiden des metalischen Natriums ist es unmöglich, die Wasseranziehung aus der Luft zu vermeiden, wenn man auch noch so rasch verfährt. Es wurde daher eine andere Methode zur Natriumzerteilung angewendet, die Lassar-Cohn (Org. Arbeitsmethoden, Spez. Teil, 4. Aufl. S. 1185) beschreibt, und zwar wird dabei das Natrium unter einem hochsiedenden, nicht reaktionsfähigen Kohlenwasserstoff geschmolzen und geschüttelt und kommt so gar nicht in Berührung mit der Luft. Zuerst wendeten dieses Verfahren Levy und Andreocci (B. 1888 21. 1464) an, indem sie Natrium unter Paraffin schmolzen, das durch Dekantieren und Auswaschen mit warmem Ligroin entfernt wurde. Lottermoser (J. f. pr. Ch. 1896 54. 116) nahm statt Paraffin Xylol. Eine detaillierte Vorschrift gibt Brühl (B. 1902 35. 3516): In einem Glasrundkolben wird Natrium unter Xylol bis zum lebhaften Sieden des letzteren erhitzt, der Kolben mit einem Kork verschlossen, mit einem Handtuch umwickelt und heftig geschüttelt. Das Metall befindet sich dann in einem äußerst fein verteilten, staubförmigen und sehr reaktionsfähigen Zustand. Man kann so 50—60 g Natrium bequem und gefahrlos in einer Portion verarbeiten. Man hat es auch völlig in der Hand, die Korngröße des Metalls durch die Stärke des Schüttelns beliebig zu variieren, bis zu einer mit bloßem Auge nicht mehr wahrnehmbaren Korngröße. Der Natriumstaub haftet nicht am Glase, er läßt sich daher auch mit dem Xylol quantitativ in ein anderes Gefäß überführen; das Xylol kann durch Dekantation entfernt und durch ein anderes Medium ersetzt werden.

Nach diesen Angaben Brühls wurde krustenfreies Natrium rasch in Fließpapier abgepreßt und in einem Rundkolben in zwei Portionen à 50 g mit je 250 g reinem, trockenem m-Xylol übergossen. Da das fein zerteilte Natrium sich nicht völlig vom Xylol trennen läßt, also zur Synthese auch etwas Xylol kommt, wurde auf dessen möglichste Reinheit geachtet. 600 g käufliches Xylol wurden zur Entfernung von o- und p-Xylol mit einem

Gemisch von 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 2 Vol. Wasser einen Tag gekocht (Fittig und Velguth, A. 1868 148. 10), mit Natronlauge geschüttelt, fraktioniert, wobei nur das genau bei 139° Übergehende aufgefangen wurde, und das reine m-Xylol über Chlorkalzium getrocknet. Das geschmolzene Natrium wurde so lange geschüttelt, ungefähr 30 Sekunden, bis die Natriumkügelchen die Größe eines Stecknadelkopfes hatten. Über dem Natrium sammelte sich beim Abkühlen etwas roter Schlamm an, der wohl von den doch noch anhaftenden Krusten und von Petroleum kam, in dem das Natrium aufbewahrt wurde. Er wurde abgegossen und durch reines m-Xylol ersetzt. Dann wurde das Xylol so gut als möglich abdekantiert und das fein verteilte Natrium zum Äther in die Kölbchen geschüttet, wobei aber etwas Xylol mitging; es zeigte sich fast gar keine Gasentwicklung. Die Synthese wurde in vier Kölbchen ausgeführt und dabei Jodäthyl verwendet. Dieses sowie das Bromxylol wurden einen Tag vorher destilliert und über Chlorkalzium getrocknet. Es wurde folgender Ansatz gemacht:

70 g Bromxylol,
73 g Jodäthyl (theoretisch erforderlich 59 g),
25 g Natrium,
100 ccm Äther.

Die Kölbchen waren wie früher mit Steigröhren versehen und in Eis gekühlt. Zum Natrium im Äther wurde nun das Bromxylol und das Jodäthyl durch die Steigröhren im Verlauf von 45 Minuten langsam zugesetzt. Obwohl doch jede Feuchtigkeit vermieden war, war die Reaktion sehr lebhaft, es trat bei jedem Tropfen starkes Sieden ein, das sich erst bei der Zugabe des letzten Viertels milderte. Die Steigröhren wurden dann mit Chlorkalziumröhrchen versehen und die Kölbchen sieben Tage zuerst in Eis und später in Wasser stehen gelassen. Diesmal trat die Zersetzung viel langsamer ein, am zweiten Tage war die Hälfte des Natriums blau gefärbt, die andere noch unzersetzt. Am vierten Tage war ein Teil des Natriums und die darüber stehende Flüssigkeit schon braun, ein Teil war blau und ein kleiner Rest noch immer nicht angegriffen. Nach 7tägigem Stehen wurden die Kölbchen am Rückflußkühler je einen Tag auf dem Wasserbade erhitzt, das restliche, noch immer unzersetzte Natrium wird blau, der größte Teil ist aber danach braun und zersetzt. Zwei von den Kölbchen wurden mehrere Male mit Äther extrahiert, bei den anderen wurde der Äther auf dem Wasserbade abgedampft und mit freier Flamme übergetrieben. Es zeigte sich, daß das erste Verfahren nach dem Vertreiben des Äthers ungefähr ebensoviel Öl ergab als das zweite; das

erstere bietet also keine Vorteile und ist nur umständlicher. Beim Übertreiben mit der leuchtenden Flamme wurde der Kolben am Halse eingespannt und mit einem knieförmig gebogenen kurzen Rohr mit dem Kühler verbunden. Zuerst ging eine größere Menge niedrig siedenden Öles rasch über, dann wurde das Destillieren immer langsamer, bis schließlich Zersetzung unter starker Rauchentwicklung stattfand. Obwohl bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurde, ging zum Schluß nur sehr langsam Tropfen für Tropfen eines dicken, dunkelgelben, fluoreszierenden Öles über, immer begleitet von starkem Rauch. Im Kolben blieb eine grauweiße, trockene, an der Oberfläche staubförmige Masse zurück.

Das übergegangene Öl wurde mit einem Wurtzschen Aufsatz fraktioniert, wobei dieselbe Fraktionseinteilung eingehalten wurde wie bei der ersten Synthese (b = 719 mm).

1. Vorlauf bis 110°, Gewicht 106 g, Hauptmenge zwischen 40—50°, bestand hauptsächlich aus Äther und etwas unzersetztem Jodäthyl (Sp. 72°).

2. 110—160°, Gewicht 76 g, Hauptmenge genau bei 139°, fast alles rückgebildetes m-Xylol.

3. 160—205°, Gewicht 77,5 g, kein konstanter Siedepunkt.

4. 205—270°, Gewicht 6 g, Hauptmenge bei 210 und 270°.

Im Kolben blieb etwas Teer zurück, dieser wurde mit heißem Benzol extrahiert; nach dem Abdampfen des Benzols blieb wenig Öl übrig, das fraktioniert ungefähr in gleichen Teilen bei 139, 188, 210 und 270° überging. Die einzelnen Fraktionen wurden zu den Hauptfraktionen gegeben, der Extraktionsrückstand war festes Pech.

Bei dieser zweiten Synthese war die Fraktion von 160—205° viel größer als bei der ersten, auf reines Äthylxylol berechnet ergab sie 38% der Theorie (gegen 15%).

Nun wurden die entsprechenden Fraktionen der beiden Synthesen vereinigt und mehrere Male von Fraktion 2 angefangen aus einem kleinen Kölbchen mit Wurtzschem Aufsatz und mit verkürzten Anschütz-Thermometern, die ganz in den Dampf eintauchen, destilliert. Dabei wurde immer eine Fraktion bis zu ihrer Temperaturgrenze übergetrieben und zu dem verbleibenden Rest die nächst höhere dazugegeben.

1. Destillation, Hauptfraktion 2 und 3, 110—205°.

1. Alles genau bei 139°,
2. 160—180°,
3. 180—190°,
4. 190—210°,
5. Rückstand über 210°, zur Hauptfraktion 4 gegeben.

2. Destillation, die vorigen Fraktionen und Hauptfraktion 4, b = 717 mm.

1. 139°,
2. 160—170°,
3. 170—180°,
4. 180—190°,
5. 190—200°,
6. 200—210°,
7. 210—220°,
8. über 220°.

Die Fraktionen von 160—220° wurden noch zweimal fraktioniert und nach den gleichen Temperaturgrenzen getrennt, dabei zeigte sich ein etwas konstanter Siedepunkt bei 196,5°, die Fraktion 190—200° wurde deshalb in zwei getrennt, 190—195° und 195—200°.

Im ganzen war fünfmal destilliert worden, ohne daß sich mit obiger Ausnahme ein fixer Siedepunkt feststellen ließ. Die Fraktionen von 160—210° waren ungefähr gleich stark, nur die beiden von 190—200° waren stärker, außerdem war keine von 160° an halogenfrei. Es war augenscheinlich noch eine größere Menge unzersetztes Bromxylol vorhanden, das sich auch durch so oftes Fraktionieren nicht vom gebildeten Äthylxylol trennen ließ. Die Synthesen waren also nur unvollständig verlaufen.

Es wurde deshalb das Gemisch, das bis 110° übergegangen war und Äther, Brom- und Jodäthyl enthielt, in einem Kölbchen von 300 ccm mit 25 g Natrium versetzt. Diesmal wurde das von Krusten gereinigte und gut abgepreßte Natrium mit einem neu angeschafften Natriummesser, wie es Gattermann in seinem Lehrbuch (l. c. S. 345) beschreibt, rasch in papierdünne Scheiben geschnitten. Die Scheiben wurden zu 5—8, kaum daß sie geschnitten waren, in das Kölbchen geworfen. Dazu wurde ganz unter den früheren Bedingungen ein Gemisch der Fraktionen von 160—210° und etwas neues Bromäthyl langsam zugegeben, es wurden also alle Fraktionen, mit Ausnahme des rückgebildeten Xylols und des dicken Öles über 210° wieder mit Natrium in Reaktion gebracht. Nach 5tägigem Stehen war das Natrium vollständig braun geworden und zersetzt.

Es wurde nach Verdampfen des Äthers zweimal mit Aufsatz und korrigiertem Thermometer (b = 760 mm) fraktioniert.

1. 50—100°, Äther,
2. 100—140°, ziemlich viel regeneriertes Xylol,
3. 140—150°,
4. 150—160°, } sehr geringe Mengen,

5. 160—170°,
6. 170—180°,
7. 180—190°, ziemlich gleiche Quantitäten,
8. 190—200°,
9. 200—210°,
10. über 210°, ein Teil ging genau bei 297° über (Dixylyl!).

Es zeigte sich noch immer kein fester Siedepunkt, doch war die Fraktion 7 vollständig halogenfrei. Das Gewicht dieser Fraktion, die doch das reine Äthylxylol enthalten sollte, war nur 10 g. Angewendet waren im ganzen 490 g Bromxylol, die theoretisch 355 g Äthylxylol hätten ergeben sollen, die wirkliche Ausbeute betrug also nur 2,8 % der Theorie!

Diese geringe Menge konnte natürlich nicht befriedigen, und es wurde zu einer dritten Synthese geschritten.

Das hierzu gebrauchte Bromxylol war das nach Hellers Methode gewonnene. Gleich nach der Herstellung war es schwach hellgelb gewesen, als es jetzt verwendet werden sollte, war es 1 Monat gestanden und zeigte eine tief dunkelgelbe, beinahe braune Färbung. Es wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben, wobei es wasserhell, später schwach gelblich überging. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde angesäuert, es schieden sich dabei beträchtliche Mengen Xylenol ab, am Geruch und an der Eisenchloridreaktion erkenntlich. Auf diesen sonderbaren Umstand wird später zurückgekommen werden.

Das Bromxylol wurde zweimal, das zweite Mal mit Aufsatz fraktioniert, es ging fast alles scharf bei 198,5° über (b = 703 mm, das Thermometer war bis 110° im Dampf). Dieses vollständig reine Bromxylol zeigte nur eine ganz schwach gelbliche Färbung.

Die Synthese wurde in 7 Kölbchen angesetzt, der Ansatz für jedes war:

70 g Bromxylol,
52 g Bromäthyl,
25 g Natrium,
100 ccm Äther.

Das Bromäthyl wurde 24 Stunden über Chlorkalzium stehen gelassen, der Äther wurde wie bei der vorigen Synthese getrocknet und über Natrium destilliert, das Natrium wurde in ganzen Stücken gewogen, mit dem Natriummesser rasch geschnitten und in kleinen Portionen sofort zum Äther gegeben. Es zeigte einen schwachen Metallglanz, Gasentwicklung trat fast gar keine auf. Das Gemisch von Bromäthyl und Bromxylol

wurde in 50 Minuten durch die Steigröhren zugegeben, auch hier war die Reaktion ziemlich heftig. Alle Gefäße waren wiederum mit Äther ausgespült und getrocknet worden. Nach 4stündigem Stehen in Eiswasser war das Natrium teilweise schon blau, der größte Teil aber noch unzersetzt, am 2. Tag war alles zu einem blauen Pulver zerfallen, die Flüssigkeit darüber war braun gefärbt; am 8. Tag wurde jedes Kölbchen eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, dadurch wurde ein Teil des blauen Pulvers gelblich und die Flüssigkeit tiefbraun. Der Äther wurde nun verdampft, das zurückbleibende Öl übergetrieben und darauf fünfmal mit einem Wurtzschen Aufsatz fraktioniert, die beiden letzten Male mit einem korrigierten Thermometer (b = 760 mm). Aber es zeigte sich wieder kein konstanter Siedepunkt. Folgende Fraktionen wurden getrennt aufgefangen:

1. 36— 60°, hauptsächlich Äther,
2. 60—100°,
3. 100—140°, hauptsächlich reines m-Xylol (134—139°),
4. 140—150°,
5. 150—160°,
6. 160—170°,
7. 170—176°,
8. 176—186°, kein konstanter Siedepunkt, halogenfrei,
9. 186—205°, halogenhaltig,
10. 205—250°, halogenfrei,
11. 250—300°, Dixylyl (297°),
12. 300—320°, dickes gelbes Öl von eigentümlichem Geruch, im Kolben blieb eine feste, braune Masse zurück. Von 200° an trat beim Fraktionieren Zersetzung und Rauchentwickung auf; bis 250° waren alle Fraktionen leicht beweglich und wasserhell.

Das Gewicht der Fraktion 8 (176—186°) betrug 11 g, angewendet waren 485 g Bromxylol, fast genau soviel wie bei den beiden ersten Synthesen zusammen, dieser Menge sollten 351 g Äthylxylol theoretisch entsprechen. Die wirkliche Ausbeute ist aber nur 3,1 % der Theorie, also nur um weniges besser als bei den ersten Synthesen.

In der Annahme, daß das fünfmalige Fraktionieren noch nicht genügt hatte, um alles Äthylxylol abzuscheiden, wurden alle Fraktionen der drei Synthesen von 100—200° nochmals durchfraktioniert mit Ausnahme der 7. (180—190°) der ersten zwei Synthesen und der 8. (176—186°) der dritten Synthese. Es wurde aus einem kleinen Kölbchen mit Wurtzschem Aufsatz und mit verkürztem Anschütz-Thermometer sechsmal fraktioniert, die ersten zwei Male alle Fraktionen von 100—200°, die letzten vier Male die von 140—200°; b = 730 mm. Das

Ergebnis war, daß sich zum Schlusse ein ziemlich fixer Siedepunkt bei 182—184° zeigte, bei dem noch 20 g Äthylxylol übergingen.

Es ist daraus ersichtlich, daß es erst eines elfmaligen Fraktionierens bedurfte, um konstant siedendes Äthylxylol in halbwegs annehmbarer Ausbeute zu erhalten.

Die Gesamtausbeute an Äthylxylol betrug 41 g (1. und 2. Synthese 10 g, 3. Synthese 11 g, durch wiederholtes Fraktionieren 20 g). Zu den drei Synthesen wurden insgesamt 975 g Bromxylol verwendet, die theoretisch 706 g Äthylxylol geben sollten, die erzielte Ausbeute ist 5,8 % der Theorie.

Zum Beweis für die Reinheit des gewonnenen Äthylxylols wurden mehrere Verbrennungen gemacht, und zwar einerseits von den nach fünfmaligem Destillieren erhaltenen beiden Fraktionen, die noch keinen fixen Siedepunkt zeigten, andrerseits von dem nach elfmaligem Destillieren bei 182—184° übergehenden Öl. Dabei zeigte es sich, daß die Fraktionen ohne festen Siedepunkt auch schon reines Äthylxylol waren.

Die Verbrennungen des Äthylxylols waren ziemlich schwierig, da trotz des vorsichtigsten Erwärmens die Flüssigkeit, wenn sie einmal ins Sieden gekommen war, so rasch verbrannte, daß der Kaliapparat nicht alle Kohlensäure absorbieren konnte. Es wurde deshalb nach den ersten Mißerfolgen das Verfahren von Mulder (Z. f. anal. Ch. 1862 1. 2) angewendet. Mulder verwendet statt des Kaliapparates eine U-Röhre, die zu $^6/_7$ mit Natronkalk und zu $^1/_7$ mit gekörntem Chlorkalzium gefüllt ist. Das Chlorkalzium befindet sich an dem Ende der U-Röhre, das vom Verbrennungsrohr abgekehrt ist, und ist nötig, um das Wasser festzuhalten, das beim Erhitzen des Natronkalks durch die durchstreichende Kohlensäure verdampft. Bei der Anwendung dieser Natronkalkröhre kann ohne jede Vorsichtsmaßregel verbrannt werden, es wird immer die ganze Kohlensäure absorbiert werden. Mulder schaltet noch zwischen Wasserabsorptionsapparat und U-Röhre eine kleine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure ein, um den Gang der Verbrennung zu erkennen. In dieser Arbeit wurde das Verfahren insofern abgeändert, als zuerst das Chlorkalziumrohr, dann das Natronkalkrohr und daran der gewöhnliche Kaliapparat geschaltet wurde. Das hat den Vorteil, daß bei noch so rascher Verbrennung, oder wenn der Natronkalk mit Kohlensäure schon gesättigt ist, die event. nicht absorbierte Kohlensäure bestimmt aufgefangen wird. Tatsächlich wies auch bei den vorgenommenen Verbrennungen der Kaliapparat durchschnittlich eine Gewichtszunahme von 0,004 g auf. Nach zweimaligem Gebrauch muß die Füllung der U-Röhre erneuert werden. Der Gang der

Verbrennung ist im Kaliapparat am durchgehenden Sauerstoff ebenfalls gut zu erkennen. Nur hat man eine Wägung mehr vorzunehmen. Auf diese Weise konnte das Äthylxylol fehlerlos verbrannt werden.

1. Verbrennung. Fraktion 7 der ersten beiden Synthesen (180—190°).

Angewendete Substanz: 0,1519 g

Gefunden CO_2: 0,4975 g H_2O: 0,1389 g

„ C = 89,32 % H = 10,23 %

Berechnet für $C_{10}H_{14}$, C = 89,48 % H = 10,52 %

2. Verbrennung. Fraktion 8 der dritten Synthese (176—186°).

Angewendete Substanz: 0,1945 g

Gefunden CO_2: 0,6373 g H_2O: 0,1760 g

„ C = 89,36 % H = 10,12 %

Berechnet für $C_{10}H_{14}$, C = 89,48 % H = 10,52 %

3. Verbrennung. Äthylxylol, elfmal fraktioniert, Sp. 182 bis 184° (b = 730 mm).

Angewendete Substanz: 0,1894 g

Gefunden CO_2: 0,6217 g H_2O: 0,1733 g

„ C = 89,52 % H = 10,24 %

Berechnet für $C_{10}H_{14}$, C = 89,48 % H = 10,52 %

4. Verbrennung. Dieselbe Substanz wie bei der vorigen Verbrennung.

Angewendete Substanz: 0,1412 g

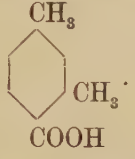
Gefunden CO_2: 0,4625 g H_2O: 0,1309 g

„ C = 89,33 % H = 10,37 %

Berechnet für $C_{10}H_{14}$, C = 89,48 % H = 10,52 %

Um nachzuweisen, daß das Äthylxylol die Stellung 1, 3, 4 habe, wurde eine Oxydation vorgenommen. Dazu wurde nach den Angaben Stahls verdünnte Salpetersäure verwendet (auf 1 Teil konzentrierte Säure 4—5 Teile Wasser). Es wurden 4 g des Kohlenwasserstoffes mit einem Gemisch von 17 g konzentrierter Salpetersäure und 75 g Wasser versetzt und in einem Kolben am Rückflußkühler 29 Stunden zu lebhaftem Sieden erhitzt. Im Anfang stieß die Flüssigkeit sehr heftig, sobald aber an einem Platindraht ein kleines Glasröhrchen so in einem Winkel von 45° hineingehängt wurde, daß es zur Hälfte eintauchte, ging das Sieden ruhig vor sich. Nach Verlauf der 29 Stunden kristallisierten beim Abkühlen kleine Nädelchen aus, ein geringer Teil des Öles war aber noch unzersetzt. Die abgesaugten Kristalle rochen stark nach Nitroprodukten. Um diese zu amidieren, wurde mit Zinn und Salzsäure 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt

und dann mit Wasserdampf die reine Säure übergetrieben. Diese ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem nur schwer löslich, in Alkohol löst sie sich sehr leicht. Aus Wasser kristallisiert sie in kleinen weißen Nädelchen, aus Alkohol in großen, wohl ausgebildeten Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 124° scharf schmolzen (korr. Thermometer). Die Säure ist



daher Xylylsäure (1, 3, 4) . Ihren Schmelzpunkt gibt Stahl mit 125° an, Fittig (A. 1869 151. 269) und andere mit 126°, Kekulé (A. 1866 137. 186) und andere mit 122°.

2. Theoretische Untersuchungen.

Bei Beendigung der Äthylxyloldarstellung drängte sich von selbst die Frage auf, was ist die Ursache, daß trotz der sorgfältigsten und genauesten Arbeit nur eine so minimale Ausbeute erzielt worden ist? Dies gab Veranlassung zu einer Untersuchung über den Verlauf und die Reaktionsbedingungen der Fittigschen Synthese überhaupt.

Die ersten, die die Wurtzsche Methode, höhere aliphatische Kohlenwasserstoffe aus Halogenderivaten unter Mitwirkung von metallischem Natrium aufzubauen, auf die aromatische Reihe übertrugen, waren Tollens und Fittig (A. 1864 129. 369). Sie stellten zuerst Amylbenzol aus einem Gemisch von Brombenzol und Bromamyl her, auf das sie Natrium wirken ließen. Die Heftigkeit der Einwirkung mäßigten sie durch Verdünnen mit Benzol und durch Kühlung mit kaltem Wasser und ließen das Reaktionsgemisch 1—2 Tage stehen. Auf die gleiche Weise bekamen sie das Äthylbenzol aus Brombenzol und Bromäthyl. Der Reaktion legten sie folgende Formel zugrunde:

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + 2\,Na = C_6H_5C_2H_5 + 2\,NaBr.$$

Bei der weiteren Ausgestaltung dieser Methode (A. 1864 131. 303) erhielten sie das Toluol aus Brombenzol und Jodmethyl. Beim ersten Versuch verwendeten sie kein Verdünnungsmittel und erhitzten auf dem Wasserbad, dabei entstand hauptsächlich rückgebildetes Benzol. Die Substanzen waren völlig wasserfrei. Beim zweiten Male wurde mit dem gleichen Volumen alkohol- und wasserfreien Äthers verdünnt. Die Reaktion war sehr lebhaft, und die eintretende Erwärmung mußte durch Wasser-

kühlung beseitigt werden. Nach mehreren Stunden wurde destilliert und eine sehr gute Ausbeute an Toluol erhalten.

Ferner stellten sie wieder das Äthylbenzol her, nur wurde diesmal mit Äther verdünnt, wobei die Reaktion sehr energisch war.

Auch die Darstellung des Amylbenzols wurde nochmals ausgeführt, aber in Benzolverdünnung wie das erstemal. Dennoch verlief die Reaktion sehr stürmisch unter großer Erwärmung, die Zersetzung war nach kurzer Zeit beendet.

Das Xylol wurde von Glinzer und Fittig (A. 1865 136. 303) auf die gleiche Weise aus Bromtoluol und Jodmethyl bekommen. Die Verfasser betonen hier wieder ausdrücklich, daß der Äther völlig rein und alle Materialien sorgfältig entwässert sein müssen. Als nur mit Wasser gekühlt wurde, war die Einwirkung und die Erwärmung äußerst stark, es bildete sich viel Toluol zurück. Erst bei starker Eiskühlung war der Verlauf ruhig und regelmäßig und nur wenig Toluol entstanden.

Beim Äthyltoluol war die Reaktion viel gemäßigter, doch auch hier war ein Teil des Bromtoluols trotz aller Sorgfalt in Toluol verwandelt.

Das Methylxylol stellten Ernst und Fittig (A. 1866 139 186) aus Bromxylol und Jodmethyl in Ätherverdünnung dar. Die Einwirkung war hier langsam und regelmäßig, doch war eine nicht unbeträchtliche Menge regenerierten Xylols entstanden, von dem das Methylxylol nur durch langwieriges Fraktionieren getrennt werden konnte. Die Verfasser bemerken hier: „Wir haben uns vergeblich bemüht, die Regenerierung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes zu verhindern. Durch sehr sorgfältiges Entwässern der Materialien, Entfernung aller Bromwasserstoffsäure aus dem Bromxylol und sehr niedrige Temperatur läßt sie sich freilich sehr vermindern, aber nicht vermeiden".

Die Darstellung des Äthylxylols verlief genau so wie die des vorigen Kohlenwasserstoffes. Die Reaktion war langsam und regelmäßig, aber auch hier bildete sich Xylol zurück, wenn auch nicht sehr viel. Die Verfasser haben immer eine bessere Ausbeute bei den Äthyl- als bei den Methylverbindungen erhalten; sie nehmen an, daß ihr Jodmethyl nicht chemisch rein war.

Fittig hatte der Isomerie der dargestellten Benzolderivate noch keine Beachtung geschenkt, erst Jannasch und Hübner (A. 1873 170. 119) erhielten o-Xylol aus o-Bromtoluol. Sie verdünnten nicht mit Äther, sondern mit reinem Benzol, und zwar wurde das Bromtoluol in Portionen von 50 g mit der dreifachen theoretischen Menge Natrium und der $1^1/_2$ theoretischen Menge Jodmethyl in Reaktion gebracht. Die Umsetzung trat nach zirka 12 Stunden ein, verlief ruhig bei Wasserkühlung und war nach

2 Tagen vollendet. Toluol war nur sehr wenig regeneriert worden. Die Ausbeute betrug 28% der Theorie.

Jannasch erhielt auf die gleiche Weise das p-Xylol (A. 1874 171. 79). Den Ersatz des Äthers durch Benzol begründet er folgendermaßen: „In ätherischer Lösung, selbst in sorgfältigst mit Wasser gewaschenem, wiederholt über Chlorkalzium und nachher über Natrium destilliertem Äther tritt jedesmal trotz der besten Eiskühlung die Reaktion so momentan ein und beendet sich so rapid, daß man höchstens die Gefahr einer nicht gerade angenehmen Explosion des Kolbens im Abkühlungswasser läuft, geschweige denn auf eine irgendwie erträgliche Ausbeute an Kohlenwasserstoff rechnen darf. In Benzollösung dagegen tritt die Reaktion bei mittlerer Zimmertemperatur langsam ein, vollendet sich aber dann in verhältnismäßig kurzer Zeit, daher ist es ratsam, nie mehr als 50 g p-Bromtoluol auf einmal zu methylieren. Auf die Anwendung chemisch reinen Benzols legte ich besondere Sorgfalt. Nur ein ganz konstant bei 82° siedendes Produkt kam in Gebrauch".

Dennoch erzielte er keine höhere Ausbeute als 32% der Theorie.

Das p-Äthyltoluol erhielten Jannasch und Dieckmann (B. 1874 7. 1513) genau wie das Xylol, nur verwendeten sie hier Jodäthyl, die Reaktion war etwas träger. Besonders erwähnen sie, daß eine schlechte Ausbeute erhalten wird, wenn größere Mengen auf einmal zersetzt werden, am besten ist es, Quantitäten von 25—30 g zu verwenden. Der Siedepunkt des erhaltenen Produktes wurde erst nach häufigem Fraktionieren konstant.

Wroblewsky (A. 1878 192. 196) erhielt kein Resultat, als er m-Xylol aus m-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium herstellen wollte, als er aber m-Jodtoluol anwendete und eine Woche auf dem Wasserbade erhitzte, war zwar noch nicht alles zersetzt, aber er erhielt eine Ausbeute von 9,5% der Theorie.

Die Synthese gelang besser als er m-Äthyltoluol mit Bromäthyl darstellte. Nach 2tägigem Erhitzen war alles zersetzt.

Zur besseren Übersicht und, um daraus vergleichende Schlüsse ziehen zu können, sind diese Kohlenwasserstoffe und viele der übrigen, bei denen die Fittigsche Synthese Anwendung findet, in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Nicht berücksichtigt wurden die Verbindungen, bei denen zwei aromatische Kerne durch die Synthese vereinigt werden. Die gleichzeitige Einführung zweier Seitenketten in den Kern wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit besprochen. In der Tabelle sind die Kohlenwasserstoffe nach der Zahl ihrer Substituenten geordnet, bei gleicher Zahl nach der Molekülgröße der Seitenketten.

Kohlenwasserstoff	Autor nebst Literaturstelle	Verlauf der Reaktion	Zeit bis zur Beendigung der Reaktion	Ausbeute in Prozent der Theorie	Besondere Einzelheiten der Synthese
Toluol	Tollens u. Fittig (A. 1864 131. 303)	sehr lebhaft	mehrere Stunden	sehr gut	Ätherverdünnung, Wasserkühlung
Äthylbenzol	do.	sehr energisch	do.	—	Ätherverd., Wasserk.
	Fittig u. König (A. 1867 144. 277)	ruhig	bis zu 1 Tag	75	Ätherverd. unerläßlich, sehr gute Eisk.
	Gattermann, Lehrb. S. 244	ruhig	1 Tag	67,5	Äther, Wasserk.
Propylbenzol	Fittig, Schäfer, König (A. 1869 149. 324)	sehr glatt	—	fast theor.	wie Äthylbenzol, wenig regener.
Isopropylbenzol (Cumol)	Jacobsen (B. 1875 8. 1260)	sehr ruhig	4 Tage	7	gew. Weg nicht mögl.; i-Prop.-jodid u. Na mit Br-benzol, in 6 fach. Vol. Äth. gelöst, überschichtet; am Schluß einige Stunden erhitzt; viel unzers., viel Diphenyl
Amylbenzol	Tollens u. Fittig (l. c.)	sehr heftig	kurze Zeit	—	Benzolverd., Wasserk., große Erwärmung
Xylol (keine nähere Angabe)	Glinzer u. Fittig (A. 1865 136. 303)	langsam und regelmäßig	—	—	starke Eiskühlung, wenig regen.; bei Wasserk. heftige Reakt., viel regeneriert
o-Xylol	Jannasch u. Hübner (A. 1873 170. 119)	ruhig	2 Tage	28	Benzolverd., Wasserk., Mengen von 50 g, Reaktion beginnt nach 12 Stdn., wenig Toluol regeneriert
	Reymann (Bull. 1876 26. 532)	sehr heftig	einige Tage	—	Benzinverd., Eisk.

Kohlenwasserstoff	Autor nebst Literaturstelle	Verlauf der Reaktion	Zeit bis zur Beendigung der Reaktion	Ausbeute in Prozent der Theorie	Besondere Einzelheiten der Synthese
m-Xylol	Wroblewsky (A. 1878 192. 196)	sehr langsam und unvollständig	7 Tage	9,5	Ätherverdünn., eine Woche auf d. Wasserb. erw., Jodtoluol (m-Bromtoluol kein Ergebnis)
p-Xylol	Jannasch (A. 1874 171. 79)	ruhig	ziemlich kurz	32	Benzolverd., keine Kühl., Mengen von 50 g
Äthyltoluol (keine nähere Angabe)	Glinzer u. Fittig (l. c.)	ruhig	—	—	Eisk., Ätherverd., ein Teil regeneriert
o-Äthyltoluol	Claus u. Mann (B. 1885 18. 1121)	sehr lebhaft	kurze Zeit	—	Ätherverd. (5 fache Vol. d. Gemisches), zum Schluß $^1/_2$ Stde. auf d. Wasserb., vorher Wasserkühlung
m-Äthyltoluol	Wroblewsky (l. c.)	ruhig	2 Tage	gering	Ätherverd., 2 Tage auf d. Wasserbade erw., Jodtoluol
p-Äthyltoluol	Jannasch u. Dieckmann (B. 1874 7. 1513)	noch ruhiger als bei p-Xylol	—	—	Benzolverd., Mengen v. 25—30 g, bei größeren Ausbeute viel schlechter
	Bayrac (Bull. 1895 13. 889)	do.	—	—	Benzolverdünn., alles wie beim vorigen
	Defren (B. 1895 28. 2648)	—	—	30—35	Bromäthyl angewandt, Jodäthyl viel schl. Ausb.; Nebenprodukt p-Xylol
o-Propylmethylbenzol (Cymol)	Claus u. Hansen (B. 1880 13. 897)	—	—	—	Bromtoluol am besten; Chlortoluol wegen zu großer Konsistenz des Cl-At. nicht gut. Am besten Temp. v. 8—10°, größere Abk. — viel Dipropyl, größere Erw. — viel o-Ditolyl neb. Dipropyl

Kohlenwasserstoff	Autor nebst Literaturstelle	Verlauf der Reaktion	Zeit bis zur Beendigung der Reaktion	Ausbeute in Prozent der Theorie	Besondere Einzelheiten der Synthese
m-Propylmethylbenzol	Claus u. Stüßer (l. c.)	sehr leicht	—	—	Abkühlung auf 0°
	Claus u. Herfeldt (J. f. pr. Ch. 1891 II. 43. 568)	sehr ruhig	—	67	detaill. Beschreib., Ätherverd., starke Kühlung, gr. Überschuß v. Propylbromid u. Na, deren Zugabe in größeren Intervallen, absol. Trockenheit v. Gefäßen und Materialien
p-Propylmethylbenzol	Widmann (B. 1891 24. 443	sehr heftig	$^1/_2$ Stunde	41	Ätherverdünn., Eisk., ganz nach Fittig
Methylxylol (keine nähere Angabe)	Ernst u. Fittig (A. 1866 139. 186)	langsam u. regelmäßig	—	—	Ätherverd., Eisk., ziemlich viel regeneriert
Hemellithol (1, 2, 3)	Jacobsen u. Deike (B. 1887 20. 903)	sehr langsam	—	befriedigend	Ätherverdünnung
pseudo-Cumol (1, 3, 4)	Fittig u. Laubinger (A. 1869 151. 257)	glatt	—	sehr gut	aus m-Xylol
	Fittig u. Jannasch (A. 1869 151. 286)	glatt	—	befriedigend	aus p-Xylol
	Jannasch (A. 1875 176. 284)	ruhig u. langsam	—	—	Benzolverd., Mengen zu 30—40 g, Reaktion rasch eingeleitet
Prehnitol (1, 2, 3, 4)	Kelbe u. Pathe (B. 1886 19. 1551)	langsam	12 Stunden	—	durch Erhitzen der Ätherlösung nicht darstellbar, zu langsam angegriffen; wurde in Benzolverdünnung im Autoklaven auf 150° erhitzt, 8—9 Atm. Druck
iso-Durol (1, 2, 3, 5)	Jannasch (B. 1875 8. 356)	ruhig	4 Stunden	20	Benzolverd., im Paraffinbad auf 150° erhitzt, Kühler unter Hg-Verschl.
Durol (1, 2, 4, 5)	Jannasch u. Fittig (Z. f. Ch. 1870 161)	äußerst langsam	6 Tage	gering	Ätherverdünnung

Aus diesen Beispielen ersieht man, wie mannigfaltig die Synthese verlaufen kann und wie die verschiedensten Umstände sie beeinflussen.

Ein Haupterfordernis, das, von Fittig angefangen, fast alle Autoren betonen, ist die absolute Trockenheit der Gefäße und der Reagentien, besonders des Äthers. Sander gibt in seiner Dissertation (Braunschweig 1909) an, daß er bei der Synthese des Äthylbenzols einmal 50 % Ausbeute erhielt, als er die Reagentien 24 Stunden über Chlorkalizum stehen ließ, ein andermal nur 31,3 %, als er sie, ohne sie zu trocknen, verwendete.

Ferner muß ein Verdünnungsmittel angewendet werden, in den meisten Fällen ist es Äther, der aber nicht nur trocken, sondern auch alkoholfrei sein muß. Jannasch nimmt statt dessen in allen Fällen reines Benzol, er erreicht damit, daß die Reaktion sehr gemildert wird, ob aber auch dadurch die Ausbeute erhöht wird, scheint fraglich. Reymann nimmt Benzin, die Einwirkung bleibt aber heftig.

Von dem Verdünnungsmittel wird in allen Fällen das mehrfache Volumen des Gemisches der beiden Halogenkohlenwasserstoffe genommen (2—6fach). Auch von der aliphatischen Halogenverbindung und vom Natrium wird ein Überschuß über das theoretisch Erforderliche ($^1/_6$—$^1/_2$) als notwendig angesehen. Was die Vereinigung der Bestandteile betrifft, so wird gewöhnlich das Natrium in den Äther gegeben und dazu das Halogengemisch fließen gelassen; manchmal wird auch der aromatische Bestandteil im Äther (oder Benzol) gelöst und zu dem Gemisch von Natrium und dem aliphatischen Bestandteil gegeben. So konnte nur auf diese Weise Jacobsen Iso-propylbenzol erhalten. Außerdem ist noch zu erwähnen, daß es Jannasch für vorteilhaft erklärt, die aromatische Halogenverbindung nur in Mengen von 25—50 g zu verwenden, Synthesen mit größeren Mengen geben eine schlechte Ausbeute.

Die Einwirkung ist bei den niedrigen Kohlenwasserstoffen immer sehr heftig und muß durch Eiskühlung gemäßigt werden, wenn nicht in Benzollösung gearbeitet wird. Erst wenn der Kern dreifach substituiert ist, verläuft die Reaktion in der Regel ruhiger, und bei den vierfach substituierten muß unter Druck erhitzt werden. Sehr viel scheint aber auch von der Stellung und der Größe der Substituenten abzuhängen. So ist die Reaktion bei Kohlenwasserstoffen mit meta-Stellung sehr ruhig im Gegensatz zur o- und p-Stellung (Äthyltoluol und Propylmethylbenzol). Propylbenzol hat eine viel ruhigere Einwirkung als Toluol, Amylbenzol aber bildet eine Ausnahme.

Um die Zersetzung zu vollenden oder sie zu beschleunigen wird auch öfter am Schluß auf dem Wasserbad erwärmt, Wroblewsky führt sogar die ganze Synthese so aus. Besonders bei sehr langsamen Reaktionen scheint das Verfahren vorteilhaft, verschlechternd auf die Ausbeute wirkt es anscheinend nicht.

Die Dauer der Reaktionen ist ganz verschieden, von einer halben Stunde bis zu einer Woche wurde jede Zeit beobachtet. Je ruhiger die Einwirkung ist, desto länger dauert es gewöhnlich bis zur völligen Zersetzung. Auch vergeht oft einige Zeit, bis die Reaktion sich einleitet, diese selbst verläuft aber dann ziemlich rasch, besonders ist dies bei Anwendung der Benzolverdünnung der Fall.

Die Ausbeute ist wohl der wichtigste hier in Betracht kommende Punkt. Sie ist vor allen Dingen von der Zahl, Art und Stellung der Substituenten abhängig, wenn die Vorschriften für den günstigen Verlauf der Synthese sonst beobachtet werden (Trockenheit usw.). Die beste Ausbeute geben die einfach substituierten Verbindungen, während die höheren Derivate fast ausnahmslos keine befriedigende Ausbeute liefern. Das Resultat wird dagegen immer günstiger, je größer der einzuführende Substituent ist, Fittig bemerkt schon, daß die Äthylverbindungen ein besseres Ergebnis haben als die Methylverbindungen. Die beste Ausbeute überhaupt hat das Propylbenzol, dagegen weist das Iso-propylpenzol nur eine sehr geringe auf; es kommt also auch auf die Konstitution innerhalb der Seitenkette an. Bei den mehrfach substituierten Körpern ist die Stellung ausschlaggebend. Bei dem Xylolen ist die m-Stellung die schlechteste:

p-Xylol 32 %
o-Xylol 28 %
m-Xylol 9,5 %

Dagegen ist sie bei den Propylmethylbenzolen die beste. Im allgemeinen arbeiten die einzelnen Autoren unter zu verschiedenen Versuchsbedingungen, als daß sich ein Gesetz ableiten ließe; fest steht nur, daß die Stellung einen Einfluß hat.

Im innigen Zusammenhang mit der Ausbeute steht die Regenerierung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes, je schlechter die Ausbeute, desto mehr hat sich zurückgebildet. Wird die Ausbeute durch Kühlung usw. verbessert, so nimmt die regenerierte Menge ab, etwas ist aber bei jeder Synthese vorhanden.

Ein Punkt, den alle Autoren hervorheben und auf den besonders bei den höheren Kohlenwasserstoffen geachtet werden muß, ist das häufige Fraktionieren der erhaltenen Verbindung. Nur auf diese Weise ist ein fixer Siedepunkt zu erzielen.

Ob sich schließlich Unterschiede ergeben bei Anwendung der verschiedenen Halogene, darüber sind die Mitteilungen sehr spärlich. In den meisten Fällen wird eine aromatische Bromverbindung, Jodmethyl und Bromäthyl verwendet. Nur Wroblewsky muß statt Bromtoluol Jodtoluol nehmen, um ein Resultat zu erhalten. Defren bekommt mit Jodäthyl eine schlechtere Ausbeute als mit Bromäthyl. Claus und Hansen geben an, daß die Chloratome nicht günstig für die Synthese sind wegen der zu großen Konsistenz des Chloratoms; doch konnte Voswinckel das o-Diäthylbenzol aus Dichlorbenzol erhalten, wenn auch die Reaktion sehr stürmisch war (s. S. 85).

Was speziell das Äthylxylol anbelangt, so sind die theoretischen Ergebnisse seiner Darstellung im folgenden zusammengefaßt. Ernst und Fittig, die auf die Isomerieverhältnisse noch keine Rücksicht nehmen, geben bei der Synthese des Äthylxylols nur an, daß die Reaktion langsam und regelmäßig verläuft und daß eine gewisse Menge Xylol zurückgebildet wird, über die Ausbeute sagen sie ebenso wie Jacobsen nichts. Stahl bemerkt für alle drei Isomere, nämlich für das as-m-, das o- und das p-Xylol, gemeinsam, daß die Einwirkung niemals stürmisch wird, sondern stets ruhig verläuft, wenn man nach seinen Angaben verfährt, und daß die Ausbeute an reinem Äthylxylol 20—25 % beträgt. In der Allgemeinheit sind diese Ausführungen einfach unhaltbar! Obwohl in dieser Arbeit mit ganz trockenen Materialien und auf das Sorgfältigste gearbeitet wurde und Stahls Vorschriften befolgt wurden, war die Reaktion stets äußerst heftig, so daß das Gemisch der Halogenverbindungen nur in kleinen Portionen in langen Zwischenräumen zugesetzt werden konnte. Auch war die Ausbeute trotz aller Mühe nicht über 5,8 % zu bringen, wie aus dem vorigen Abschnitt zu ersehen ist.

Ganz anders verhält sich die Sache beim p-Äthylxylol. Hier bestätigen sich alle Angaben Stahls. So erhielt Saigger (Diss. München 1911) eine Reinausbeute von 29,6 %, obwohl hier die Reagentien lange nicht so sorgfältig getrocknet wurden wie in dieser Arbeit. Auch konnte das Halogenkohlenwasserstoffgemisch auf einmal zugegeben werden, dennoch war die Einwirkung ruhig und gemäßigt. Auf Ausbeute und Verlauf der Reaktion scheint also die Stellung der Substituenten großen Einfluß zu haben, einen größeren als alle die anderen Vorsichtsmaßregeln wie Trocknung, Kühlung usw.

Ferner ergab diese Arbeit, daß die Äthertrocknung, wie

sie Gattermann vorschreibt, wobei der Äther 2 Stunden über Chlorkalzium stehen bleibt, keinesfalls ausreichend ist. Er muß auf jeden Fall mindestens 24 Stunden getrocknet werden, am sichersten ist es aber, ihn über Natrium zu trocknen und zu destillieren. Die zweite Synthese, bei der das Natrium unter Xylol geschmolzen wurde, die nur unvollständig verlief und bei der jede Spur von Wasser ausgeschlossen war, zeigt aber, daß die geringe Feuchtigkeit, die das Natrium beim Schneiden und auf dem Wege vom Messer in den Kolben anzieht, nicht nur nicht störend, sondern vielmehr förderlich wirkt, was auch aus Saiggers Versuch zu folgern ist.

Das blaue Zwischenprodukt zersetzt sich am ehesten bei Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit, bei der ersten Synthese war es am schnellsten verschwunden, während es bei der zweiten und dritten erst durch Erhitzen auf dem Wasserbad zerstört werden konnte. Je trockener die Reagentien sind, desto langsamer ist augenscheinlich auch der Verlauf der Reaktion.

Unerläßlich bei der Darstellung des Äthylxylols ist das häufige Fraktionieren. Es ist besonders nötig, um den Kohlenwasserstoff von den geringen Mengen noch unzersetzten Bromxylols zu trennen, denn die beiden Siedepunkte liegen sehr nahe beieinander (183 und 199°, b = 730 mm). Auch wird der Siedepunkt erst nach oft wiederholtem Überdestillieren konstant. Einen großen Verlust bildet das regenerierte m-Xylol, das wie auch schon Stahl bemerkt, ungefähr ebenso viel an Gewicht ausmacht wie die Hauptfraktion von 160—200°. Diese Rückbildung völlig zu vermeiden, war noch keinem der Autoren möglich.

Die Anwendung von Bromäthyl und Jodäthyl schien bei dieser Arbeit keine Veränderung zu bedingen. Wenn Jodxylol statt Bromxylol verwendet würde, so dürfte nach dem zweiten Vorversuch die Ausbeute sich verschlechtern. Sonst spräche sehr viel für seine Anwendung. Aus Xylidin ist es viel leichter und in viel besserer Ausbeute zu erhalten, dann könnte es wegen seines höheren Siedepunktes leichter vom Äthylxylol getrennt werden.

Alle diese verschiedenen Versuchsbedingungen bei der Fittigschen Synthese überhaupt bedürften aber noch sehr einer gründlichen und systematischen Untersuchung, um eine wirklich gute Ausbeute erzielen zu können. Event. ließe sich ein Überträger finden. Auch die Anwendung von Chlorderivaten wurde bis auf den einen erwähnten Fall nicht berücksichtigt. Es könnte z. B. statt Bromäthyl trockenes Chloräthylgas in die Mischung eingeleitet werden. Zur Darstellung von Äthylxylol ließ sich zwar Chlorxylol nicht verwenden, weil sein Siedepunkt

bei 187—188° liegt, also unzersetztes nicht hätte vom Äthylxylol getrennt werden können; daß aber Chlorderivate wohl angewendet werden können, zeigte folgender Versuch.

Diphenyl wurde nach der Fittigschen Synthese genau, wie es Fittig (A. 1862 121. 363) angibt, dargestellt, nur wurden statt Brombenzol die äquivalente Menge (50 g) reines trockenes Chlorbenzol vom Sp. 132° genommen und statt des Äthers Benzol. 12 g Natriumschnitten wurden in 80 g trockenes Benzol gegeben und dazu das Chlorbenzol gegossen. Die Einwirkung verlief vollständig ruhig, nach zwei Tagen wurde abdestilliert, nach einem großen Benzolvorlauf ging sofort ohne Zwischenfraktion reines Diphenyl bei 252—256° über, das im Kühler erstarrte, zum Schlusse destillierten noch schwerflüssige Kondensationsprodukte. Die Ausbeute betrug 8 g = 22 %. Zum Vergleich seien die Ausbeuten anderer Autoren angeführt.

Gattermann (l.c.) nach seiner Kupferpulvermethode (s.S. 36) 16 %.
Schultz (A. 1874 174. 202) nach Fittigs Methode 16 %.
Weiler (B. 1896 29. 118) „ „ „ 26 %.
Engelhardt und Latschinow (Z. f. Ch. 1871 259) nach einer verbesserten Methode 32 %.

Von großem Interesse ist weiter die Frage, was für Körper bilden sich eigentlich neben der geringen Menge des erwarteten, wie verläuft die Synthese in Wirklichkeit? Denn das ist wenigstens klar, daß die Reaktion nicht so einfach ist, wie es die Fittigsche Gleichung angibt.

Krafft und Göttig beschäftigten sich als erste ausführlich mit der theoretischen Seite der Synthese in ihrer Arbeit über hochmolekulare Benzolderivate (B. 1888 21. 3184). Durch ihre Versuche kommen sie zu der Ansicht, die auch in dieser Arbeit ausgesprochen wurde, daß die Reaktion um so glatter verläuft, je hochmolekularer das angewendete Halogenalkyl ist, ferner daß die Einführung eines Substituenten noch leicht geht, die Einführung eines zweiten aber schon Schwierigkeiten macht, besonders in der m- und o-Stellung. Weiter bemerken die Verfasser: „Der Überblick über die sehr ausgedehnte einschlägige Literatur ergibt, daß kaum eine andere unter den wichtigeren Reaktionen der organischen Chemie der praktischen Ausführung so eigentümliche und so wechselnde Schwierigkeiten entgegengestellt hat wie die Natriumreaktion". Sie legen eine wesentliche Bedeutung dem blauen Zwischenprodukt bei, das bei der Reaktion entsteht. Die Bildung dieses Produktes geschieht bei allen diesen

Synthesen so, daß sich die Natriumscheiben wenige Augenblicke nach dem Eintragen mit einer tiefblauen kristallinischen Schicht überziehen, worauf sich dann weiße Krusten von Jodnatrium bilden, die sich beim Umschütteln ablösen. (Bei träge verlaufenden Reaktionen entsteht das blaue Produkt erst nach längerer Zeit. Anm. d. Verf.). So dauert die Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung fort, manchmal bleibt sie tagelang bei der Bildung des Zwischenproduktes stehen, wird dann erwärmt, so tritt ganz plötzlich unter bedeutender Wärmebildung der weitere Reaktionsverlauf ein, wobei sich Halogennatrium abscheidet. In der Regel verursacht aber das Erwärmen eine mangelhafte Ausbeute.

Nach Ansicht der Verfasser addiert sich das Natrium ähnlich wie das Zink zu dem Jodid oder Bromid hinzu, z. B.:

$$C_6H_5Br + Na_2 = C_6H_5Na_2Br.$$

Die Zersetzung erfolgt analog der des Zink:

$$n(C_6H_5Na_2Br) = (C_6H_5Na)_n + n\,NaBr$$

$(C_6H_5Na)_n$ wäre das gefärbte Zwischenprodukt, ähnlich den blauschwarzen gefärbten Produkten, die entstehen, wenn man Kalium zu Naphthalin oder Benzol addiert. (Berthelot, A. 1867 143. 99 und Abeljanz, B. 1872 5. 1027 und B. 1876 9. 10). Als letzte Phase der Reaktion ist ein Zerfall anzunehmen:

$$(C_6H_5Na)_n = {}^n/_2\,C_{12}H_{10} + {}^n/_2\,Na_2.$$

Weiler (B. 1896 29. 118) erklärt sich die Regenerierung des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes so, daß der gebildete Körper, z. B. $C_6H_5C_2H_5$, mit noch vorhandenem Brombenzol und Natrium unter Wasserstoffabspaltung reagiert und so höher molekulare Körper bildet:

$$C_6H_5C_2H_5 + C_6H_5Br + Na = C_6H_5C_6H_4C_2H_5 + NaBr + H;$$

der freie Wasserstoff würde mit einem Atom Natrium ein weiteres Molekül Brombenzol zu Benzol reduzieren:

$$C_6H_5Br + Na + H = C_6H_6 + NaBr.$$

Weiterhin bemerkt noch Weiler (B. 1900 33. 338): „Daß übrigens die Wurtz-Fittigsche Synthese in Wirklichkeit einen weit komplizierteren Verlauf nimmt, als nach der Formel anzunehmen ist, machen die regelmäßig auftretenden, noch völlig unaufgeklärten, gefärbten metallorganischen Zwischenprodukte zweifellos".

Einen sehr interessanten Erklärungsversuch für die Fittigsche Synthese gibt Nef in seiner großen Abhandlung „Über das zweiwertige Kohlenstoffatom", Abschnitt: Die Chemie des Methylens

(A. 1897 298. 272). Er führt die Färbung des Zwischenproduktes auf geringe Spuren freien Jods zurück, das sich durch Dissoziation von abgespaltener Jodwasserstoffsäure gebildet hat. Dann fährt er fort: „Welche Vorgänge finden nun bei der Fittigschen Synthese statt? Die folgenden Beobachtungen, die sich in der Literatur vorfinden, die aber niemals berücksichtigt worden sind, geben hierüber Aufschluß. Chlor- und Brombenzol mit metallischem Natrium direkt erhitzt, geben nach Riche (A. 1862 121. 358) viel Benzol und ein Harz; verdünnt man dagegen mit Benzol oder absolutem Äther, so entsteht kein Harz, sondern viel Diphenyl (Fittig, A. 1862 121. 365 und 1864 132. 202). Brombenzol und Jodmethyl direkt mit Natrium erwärmt, reagieren sehr heftig unter Bildung von viel Benzol und Äthylen (Fittig, A. 1864 131, 303—305); verdünnt man aber mit absolutem Äther, so tritt Umsetzung schon in der Kälte ein, und es entsteht viel Toluol. Diese Versuche zeigen, daß sich naszenter Wasserstoff aus Brombenzol und Natrium bildet; es muß somit eine Dissoziation des ersteren Körpers in Hexakohlenstofftetrahydrür (C_6H_4) und in Bromwasserstoff eintreten! Die Richtigkeit dieses Schlusses beweisen ferner die Versuche von Dumreicher (B. 1882 15.33); er fand, daß Aluminiumtrichlorid — ein starkes Dissoziationsmittel — auf Brombenzol bei 100° bezw. auf Jodbenzol bei 80°, sehr energisch unter Bildung von Benzol (10%), von sehr viel Harz und von etwa 10% eines Gemisches von flüssigen und festen (p-)Dibrombenzolen bezw. Spuren von p-Dijodbenzol einwirkt. Die Versuche können, da Dumreicher fand, daß das Bromdiphenyl selbst bei 200° nicht verändert wird, nur durch eine Dissoziation des Brombenzols in Bromwasserstoffsäure und Hexakohlenstofftetrahydrür

$$\begin{array}{l} CH = CH - C - \\ | \qquad\quad \| \\ CH = CH - C - \end{array}$$

erklärt werden. Auf Grund der sehr energischen Reaktion und somit plötzlichen Freiwerdens von viel C_6H_4-Molekülen (vgl. auch Brombenzol gegen Natrium) polymerisieren sich dieselben zu einem Harz $(C_6H_4)_n$. Das Aluminiumtrichlorid dissoziiert aber ferner den vorhandenen Brom- bezw. Jodwasserstoff in naszenten Wasserstoff und Brom- bezw. Jodatome, wodurch die Bildung von Benzol und Dibrom- bezw. Dijodbenzol verständlich wird.

„Die Fittigsche Synthese zwischen Brombenzol oder Homologen und Alkylhaloiden in absolut ätherischer Lösung bei Gegenwart von Natrium ist deshalb folgendermaßen zu erklären. Es findet gleichzeitig und langsam eine Dissoziation des Brombenzols

in Bromwasserstoffsäure und C_6H_4 sowie auch des Halogenalkyls in HX und in $CH_2 <$ bezw. $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$ statt. Die Halogenwasserstoffsäure reagiert dann mit dem vorhandenen Natrium unter Freimachung von naszentem Wasserstoff; bei Abwesenheit von Wasser wird für jedes Molekül C_6H_4 und CH_2 bezw. C_2H_4 genau ein Atom Wasserstoff vorhanden sein, weshalb diese nur halbwegs zu den freien Radikalen C_6H_5— und CH_3— bezw. C_2H_5— reduziert werden. Die Radikale Phenyl und Methyl bezw. Äthyl vereinigen sich dann vorzugsweise, da sie entgegengesetzter Natur (positiv und negativ) sind, miteinander unter Bildung von Toluol bezw. Äthylbenzol."

In Formeln ausgedrückt würde der Vorgang folgendermaßen aussehen:

C_6H_5Br dissoziiert in C_6H_4 und HBr
C_2H_5Br „ „ C_2H_4 „ HBr

$$2\,HBr + 2\,Na = 2\,NaBr + H_2$$
$$C_6H_4 + H = C_6H_5-$$
$$C_2H_4 + H + C_2H_5-$$
$$C_6H_5- + C_2H_5- = C_6H_5C_2H_5.$$

Nimmt man die Existenzfähigkeit von C_6H_4 und C_2H_4 an, so hat diese Theorie viel für sich.

Speziell über das dunkelblaue Zwischenprodukt hat Mohr eine Arbeit veröffentlicht (J. f. pr. Ch. 1909 80. 315), deren Ergebnisse ziemlich mit denen übereinstimmen, die in dieser Arbeit weiter unten veröffentlicht sind. Mohr stellte das blaue Zwischenprodukt her, indem er trockenen Äther und Natriumdraht mit Brombenzol 8 Stunden auf 45—55° erhitzte. Nach dieser Zeit war das Natrium zu einem dunkelblauen Pulver zerfallen, die darüber stehende ätherische Brombenzollösung war hellbraun gefärbt und fluoreszierte grün. Das blaue Pulver zeigte keine kristallinische Struktur, durch Luftfeuchtigkeit wird es gelblichweiß. Mit Wasser übergossen geht alles in Lösung bis auf eine geringe Menge brauner Klümpchen von organischer Substanz, manchmal scheiden sich auch braune Öltröpfchen ab. Der Hauptteil des blauen Pulvers ist aber Bromnatrium, der Gehalt daran war bei zwei Proben 98,3 und 91,3 %, die Menge der organischen Substanz scheint also zu wechseln. Krafft und Göttig nahmen an, daß die Färbung durch organische Natriumverbindungen bedingt ist, dagegen vermutet Mohr, daß die blaue Farbe von fein verteilten Mengen metallischen Natriums oder von Natriumsubbromid, Na_2Br, herrührt. Die färbende Natriummenge dürfte nur 0,1—0,3 Gewichts-

prozente betragen. Die organische Natriumverbindung, vermutlich Phenylnatrium C_6H_5Na, ließ sich auch durch 7—10maliges Ausschütteln mit Äther nicht aus dem blauen Salz entfernen. Dieses Phenylnatrium kann als Zwischenprodukt bei der Fittigschen Synthese angesehen werden, wie das schon Krafft und Göttig (l. c.) getan haben.

$$C_6H_5Br + 2\,Na = C_6H_5Na + NaBr$$
$$C_6H_5Na + C_2H_5Br = C_6H_5C_2H_5 + NaBr.$$

Welche Körper bilden sich nun neben dem erwarteten Kohlenwasserstoff?

Vor allem entsteht in kleinerer oder größerer Menge der regenerierte, ursprüngliche Kohlenwasserstoff, beim Äthylxylol betrug er ein Drittel der Gesamtflüssigkeit.

Es bleibt weiter immer eine gewisse Menge der aromatischen Halogenverbindung unangegriffen, ferner bilden sich aus dieser Verbindung höhere Kondensationsprodukte, so z. B. immer etwas Diphenyl bezw. seine Homologen, auch der Teer, der beim Fraktionieren in ansehnlicher Menge im Kolben zurückbleibt, dürfte nichts anderes sein.

In dem Kölbchen, in dem die Fittigsche Synthese ausgeführt worden ist, bleibt nach dem Übertreiben der ganzen Flüssigkeit eine bedeutende Quantität eines weißgrauen Pulvers zurück. Es stammt von dem ursprünglichen blauen Zwischenprodukt. Nimmt man es in die Hand, so fühlt es sich klebrig an, auf dem Platinblech verbrennt es teilweise, der größere Teil bleibt zurück, es muß also ein Gemisch von anorganischen und organischen Bestandteilen sein. Übergießt man eine kleine Probe des Pulvers vorsichtig mit Wasser, so löst sich zuerst unzersetztes Natrium, das in ziemlicher Menge vorhanden ist, ferner löst sich das anorganische Salz, zurück bleibt eine gewisse Menge braunen Teers. Dies alles wurde auch von Mohr beobachtet.

Es zeigte sich bei den verschiedenen Synthesen, daß je geringer durch irgendeinen Umstand die Ausbeute wird, desto mehr bildet sich an regeneriertem Kohlenwasserstoff, an Teer beim Fraktionieren und an organischer Substanz im Rückstand.

Zur Untersuchung dieser organischen Substanz wurden alle Rückstände der ersten beiden Synthesen des Äthylxylols verwendet. Zuerst wurde ein Versuch gemacht, das graue Pulver mit Äther zu extrahieren, was aber, wie vorauszusehen war, resultatlos blieb. Dann wurde ein Teil des Rückstandes in einer Schale mit Alkohol versetzt. Das noch vorhandene Natrium löste sich unter großer Hitze und teilweisem Verdampfen des

Alkohols; nachdem diese Reaktion vorüber war, wurde frischer kalter Alkohol dazu gegeben und damit digeriert. Er färbte sich auch etwas bräunlich, nach dem Verdampfen blieb aber nur eine geringe Menge Öl (2 g) zurück vom Siedep. 205 °.[1])

Nun wurde das Pulver aus allen Kölbchen mit Benzol versetzt und zwei Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Verdampfen des Benzols blieb aber nur ein minimaler Rückstand (1 g) eines dunklen Teers.

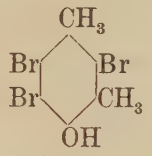
Durch Extraktion ließ sich also auf keine Weise die organische Substanz isolieren. Es wurde deshalb der ausbenzilierte Rückstand in großen flachen, innen emaillierten Schalen der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, denn ihn mit Wasser zu übergießen, wäre wegen des unzersetzten Natriums nicht möglich gewesen. Schon nach 3 Tagen war alles in eine schwerflüssige, schwarze Masse verwandelt, die nun in einem großen Kolben mit Wasserdampf behandelt wurde. Es ging ein gelbes Öl über, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dessen Verdampfen wurde fraktioniert, das Öl destillierte vollständig zwischen 202—205 °, wobei es zuerst Jod- und dann Bromdämpfe entwickelte, die das Destillat rotbraun färbten. Die Färbung verschwand aber sofort beim Zusatz von wenig Natronlauge. Das Öl roch sehr stark nach Phenol, es wurde zuerst mit dem gleichen Volumen Natronlauge versetzt, worin es sich aber nur teilweise löste; erst in einem großen Laugenüberschuß war alles löslich. Als angesäuert wurde, fiel das Öl wieder aus und wurde nun aus der sauren Lösung wieder mit Wasserdampf übergetrieben. Es siedete abermals genau zwischen 203—205 ° (b = 715 mm) und entwickelte beim Fraktionieren ebenfalls Jod- und Bromdämpfe. Mit der Kupferoxydreaktion wurde nachgewiesen, daß es schwach halogenartig war. Obwohl das 1,3,4-Xylenol erst bei 211 ° siedet (Jacobsen, B. 1885

---

[1]) Zur Bestimmmung des Siedepunktes von sehr kleinen Mengen Öl wurde hier und in anderen Fällen die äußerst praktische Methode von Siwoloboff (B. 1886 19. 795) angewendet. Man kann durch sie auch nur bei einem Tropfen genau den Siedepunkt feststellen. In ein unten zu einer Spitze ausgezogenes kleines Glasröhrchen kommt eine kleine Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit, in diese taucht man ein Kapillarröhrchen, das in seinem unteren Drittel an einer Stelle zugeschmolzen ist; es dient dazu, den Siedeverzug zu verhindern. Das Glasröhrchen mit Inhalt wird an einem Thermometer wie ein Schmelzpunktsröhrchen mit Platindraht befestigt und in den Schmelzpunktsapparat gebracht. Sobald die Temperatur bis nahe zum Siedepunkt der Flüssigkeit gestiegen ist, entwickeln sich von der Kapillare aus einzelne Bläschen. Wenn die Bläschen eine Schnur bilden, so ist die Flüssigkeit im Sieden und das Thermometer zeigt den richtigen Siedepunkt an.

18. 3464), mußte das Öl doch dafür angesprochen werden, sein Geruch und seine wenn auch schwere Löslichkeit in Alkalien kennzeichneten es als Phenol; mit Eisenchlorid färbte es sich in wäßriger Lösung blau, in alkoholischer grün, eine spezifische Reaktion des as-m-Xylenol. Zur Sicherheit wurde noch das Tribromprodukt dargestellt.

5 g reines fraktioniertes Öl wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 20 g Brom versetzt. Es bildete sich sofort eine feste Masse, die mit Natronlauge von dem überschüssigen Brom befreit wurde und aus Alkohol zweimal umkristallisiert den Sm. 179° zeigte. Das ist aber der Schmelzpunkt von Tribromxylenol (2, 5, 6-Tribrom-4-oxy-1,3-dimethylbenzol)



(Jacobsen, B. 1878 11. 25).

Das Öl aus dem Natriumrückstand ist also Xylenol, durch geringe Mengen von freiem Brom und Jod verunreinigt (von den ersten beiden Synthesen, aus denen der Rückstand stammte, war die eine mit Brom- und die andere mit Jodäthyl angesetzt). Aus dieser Verunreinigung erklärt sich auch der niedere Siedepunkt und die Reaktion mit Kupferoxyd.

Die Ursache für diese überraschende Xylenolbildung wird weiter unten besprochen werden. Jedenfalls spricht das freie Halogen für die Ansicht Nefs, daß Halogenwasserstoffsäure abgespalten wird, die dann dissoziiert. Damit würde auch die starke Regenerierung von Xylol übereinstimmen. Die schwarze zähe Flüssigkeit, die aus dem Rückstand durch Luftfeuchtigkeit entstanden war, ist durch das unangegriffene Natrium alkalisch; daß dennoch das Xylenol daraus mit Wasserdampf abzudestillieren war, erklärt sich wohl aus seiner verhältnismäßig schweren Löslichkeit in Alkalien.

Um sowohl die Gewichtsverhältnisse der Endprodukte als auch die Zusammensetzung des Rückstandes bei einer Synthese mit guter Ausbeute kennen zu lernen, wurde die einfachste Reaktion nach der Fittigschen Synthese, die Darstellung des Äthylbenzols, ausgeführt.

Es wurde dabei ganz nach den Angaben Gattermanns (Lehrbuch S. 244) verfahren, auch die gleichen Mengen der Reagentien angewendet. Nur wurde mit derselben Sorgfalt, wie früher beim Äthylxylol, der Äther über Natrium destilliert

und auch die Gefäße mit Äther getrocknet. Zu bemerken ist noch, daß das Brombenzol und das Bromäthyl vollkommen trocken und rein waren, besonders frei von Phenol. Als zum Natrium in der Ätherlösung das Gemisch der Halogenverbindungen zugegeben wurde, bildete sich sofort das blaue Zwischenprodukt, und es trat leichtes Sieden ein, weshalb mit Wasser gekühlt wurde. Nach 4 Stunden war das ganze Natrium blau und es zeigte sich lebhaftes Sieden von einer starken Erwärmung begleitet, daher wurde nun mit Eis gekühlt. Am andern Morgen war das Natrium zu einem blauen Pulver zerfallen, der Äther und das unzersetzte Bromäthyl wurden auf dem Wasserbad abgedampft (bis 45°), das Zurückbleibende wurde mit freier Flamme übergetrieben. Zuletzt gehen, als bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurde, unter Zersetzung und Rauchentwicklung noch einzelne Tropfen über. Das Destillat fluoresziert blau und hat einen eigentümlichen Geruch, es wurde zweimal mit einem Wurtzschen Aufsatz fraktioniert und gab folgende Fraktionen (b = 719 mm):

1. Bis 60° fast alles bei 36°, Äther + Bromäthyl.
2. 60—90° „ „ „ 80°, Benzol.
3. 90—135° „ „ „ 132°, Äthylbenzol.
4. Über 135° gelbraunes Öl als Rückstand im Kolben.

Dieser wurde aus einem Miniaturkölbchen weiter fraktioniert und ging teilweise bei 155° (Brombenzol) und teils bei 254° (Diphenyl) über. Das Äthylbenzol zeigte schon nach dem zweiten Fraktionieren einen ganz konstanten Siedepunkt.

Der Natriumrückstand roch nach Öl, sah grauweiß und schwarz gesprenkelt aus, haftete teilweise fest am Kolben und fühlte sich klebrig an. Er wurde in einer flachen Schale 3 Tage der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, danach war aber noch nicht alles zergangen wie beim früheren Versuch. Als Wasser zugegossen wurde, fanden noch zahlreiche kleine Explosionen von unzersetztem Natrium statt, bei weiterer Verdünnung mit Wasser geht der Hauptteil, das anorganische Salz, in Lösung. Diese stark alkalische Lösung (I), in der Kohleteilchen und braunes Öl schwimmen, wurde mit Wasserdampf behandelt. Es ging ein farbloses halbfestes Öl in geringer Menge über, das bei 254° fraktionierte und dann erstarrte, also Diphenyl war.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde unter starkem Aufschäumen mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und wieder mit Wasserdampf übergetrieben (II). Diesmal gingen nur Spuren eines eigentümlich riechenden Teers über.

Der letzte Rückstand, der ganz dunkel gefärbt war, (III) wurde mit Benzol am Rückflußkühler eine Stunde erhitzt. Da-

nach wurde die wäßrige Flüssigkeit und die Benzollösung im Scheidetrichter getrennt und durch zwei Filter filtriert, auf denen reine Kohle zurückblieb. Das Benzol wurde abgedampft, und es blieb fester schwarzer, nicht halogenhaltiger Teer übrig. Die wäßrige Lösung wurde zur Trockne eingedampft, es blieb weißes anorganisches Salz zurück, das zum größeren Teil aus Bromnatrium, zum kleineren Teil aus Chlornatrium (Natronlauge + Salzsäure) gebildet war.

In der folgenden Tabelle sind die angewendeten Reagentien und die Endprodukte ihrem Gewicht nach zusammengestellt:

Angewendet	Endprodukte
60 g Brombenzol	51 g Äther + unzersetztes Bromäthyl, auf dem Wasserbade abdestilliert
60 g Bromäthyl	49 g mit freier Flamme übergetriebenes Öl, ergab beim Fraktionieren:
27 g Natrium	13 g Äther + unzersetzt. Bromäthyl
73 g (= 100 ccm) Äther	2,5 g Benzol
220 g	26,5 g Äthylbenzol = 66,2 % d. Theorie (Gattermann: 62,5 %)
	2 g öliger Rückstand:
	1 g Brombenzol
	1 g Diphenyl
	44,0 g (Verluste beim zweimaligen Fraktionieren: 5 g);
	117 g Natriumrückstand, zerfiel in:
	2 g Diphenyl
	4,5 g Kohle
	5 g Teer
	131 g Natriumbromid + Natriumchlorid
	217 g (3 g Verluste).

Aus dieser Synthese ersieht man, daß im Destillat neben dem erwarteten und dem regenerierten Kohlenwasserstoff noch unzersetzte Ausgangsstoffe und Kondensationsprodukte enthalten sind. Der Teer, der beim Fraktionieren des Äthylxylols im Kolben zurückblieb, ist vermutlich auch nichts anderes. Der Natriumrückstand enthält ebenfalls Kondensationsprodukte, daneben aber auch reine Kohle, die wahrscheinlich der Heftigkeit der Reaktion ihre Entstehung verdankt. Der Teer könnte dem von Nef angenommenen Harz entsprechen, es ist aber sonderbar, daß dieses Harz beim früheren Versuch mit Benzol nicht extrahiert werden konnte. Das legt den Gedanken an eine metallorganische Verbindung nach der Ansicht Krafft und Göttigs nahe. Was die Färbung des Zwischenproduktes anbelangt, so ist die Meinung Nefs einleuchtender, daß sie durch Spuren freier

Halogene hervorgerufen wird, als die Annahme der oben genannten Verfasser, daß die organische Natriumverbindung an sich gefärbt ist. Denn in dem grauen Pulver ist sie doch gewiß auch noch enthalten.

Nur bei der Synthese des Äthylbenzols, die glatt und in sehr guter Ausbeute verläuft, sind die geringen Mengen der Nebenprodukte möglich. Bei allen Homologen nehmen sie im umgekehrten Verhältnis zur Ausbeute zu. So war beim Natriumrückstand des Äthylxylols die Teermenge, die im Kolben nach dem Übertreiben des Xylenols zurückblieb, auch verhältnismäßig bedeutend größer als beim Äthylbenzol.

Anhang.

Xylenolbildung im Bromxylol.

Zur Erklärung der beträchtlichen Xylenolabscheidung aus dem Rückstand der Äthylxylolsynthese führte eine früher gemachte Beobachtung. Das zur dritten Synthese verwendete Bromxylol, das nach Hellers Methode hergestellt worden war, hatte sich bei einmonatlichem Stehen dunkel gefärbt, es wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf übergetrieben, dabei ging es wasserklar, später hellgelblich über und erwies sich als reines Bromxylol vom konstanten Siedepunkt (s. S. 47). Der Wasserdampfrückstand wurde angesäuert und dabei schieden sich beträchtliche Mengen Xylenol ab. Vorher hatte das Bromxylol 577 g gewogen, nach der Reinigung nur 485 g, rechnet man bei den verschiedenen Operationen 12 g Verlust, so bleiben doch 80 g, die in Xylenol verwandelt wurden, das sind 14 % des ursprünglichen Gewichts.

Bei der Sandmeyerschen Synthese und ihren Modifikationen bildet sich immer mehr oder weniger Phenol, deshalb wurde aber immer alkalisch gemacht und nochmals mit Wasserdampf behandelt oder in einzelnen Fällen auch gründlich mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nun hatte es sich im Verlauf dieser Arbeit gezeigt, daß das Xylenol in Natronlauge ziemlich schwer löslich ist, jedenfalls darf die Lauge nicht zu verdünnt sein. Man könnte daher annehmen, daß durch die geschilderte Behandlung des Bromxylols nicht alles Xylenol gelöst worden ist, aber auch damit kann die große Menge nicht erklärt werden, die sich im Bromxylol vorfand.

Zur näheren Untersuchung wurde sämtliches Bromxylol, das noch übriggeblieben und das nach den verschiedenen Modifikationen hergestellt worden war, alkalisch gemacht und mit

Wasserdampf übergetrieben, das Übergegangene wurde noch zweimal mit mäßig verdünnter Natronlauge geschüttelt und dann fraktioniert. Es ging wasserklar scharf zwischen 199 und 201° über. Der Wasserdampfrückstand und die Natronlauge gaben angesäuert beträchtliche Mengen von Xylenol. Von dem reinen fraktionierten Bromxylol wurden Proben mit Natronlauge erwärmt, diese abgehoben und angesäuert. Es war kein Xylenol mehr zu sehen, aber durch den Geruch wurden Spuren wahrgenommen, trotz der dreimaligen Behandlung mit Alkalien!

Es wurde vermutet, daß äußere Einflüsse diese Xylenolbildung bedingt hatten, daß event. auch das Licht mitgewirkt hatte, dem Gebhard (Chem.-Z. 1910 143) einen großen Einfluß auf viele Körper zuschreibt. So führt er z. B. an, daß Benzol, Xylol und andere Kohlenwasserstoffe im Licht Peroxyde und Phenole bilden.

Um darüber Klarheit zu schaffen, wurden 50 g des reinen wasserhellen Bromxylols am Rückflußkühler $7\,^1/_4$ Stunden im lebhaften Sieden erhalten und dabei aus einer Entfernung von 50 cm mit einer Bogenlampe von 65 Volt Spannung $5\,^3/_4$ Stunden belichtet.

Als zweiter Versuch wurden wieder 50 g desselben Bromxylols $7\,^1/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt, aber diesmal unter völligem Lichtausschluß in der Dunkelkammer.

Das belichtete Bromxylol war am Schlusse braun geworden, das unbelichtete nur gelb. Beide wurden hierauf mit Natronlauge zweimal aufgekocht, diese wurde abgetrennt, angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hatten sich aus beiden Proben je 11,5 g Xylenol gebildet, also 23% des Bromxylols waren in Xylenol übergegangen! Das restliche Bromxylol war unverändert geblieben und destillierte wieder bei 199—201°.

Als dritter Versuch wurden 17 g desselben reinen Bromxylols, das nur durch den Geruch wahrnehmbare Spuren von Xylenol enthielt, wie schon oben angeführt wurde, in ein Einschlußrohr gegeben und das Rohr mit Kohlensäure gefüllt. Diese wurde aus einem Kippapparat entwickelt, mit Wasser gewaschen und mittels konzentrierter Schwefelsäure und eines Chlorkalziumrohres vollständig getrocknet. Sie wurde durch ein langes Rohr, das fast bis zum Niveau des Bromxylols reichte, 35 Minuten eingeleitet, dann wurde das Einschlußrohr zugeschmolzen und in einer Entfernung von 42 cm den Lichtstrahlen der Bogenlampe ausgesetzt. Die Temperatur in der Nähe des Rohres betrug 22°, die Belichtung dauerte $15\,^1/_2$ Stunden. Danach war das Bromxylol bräunlich geworden, es wurde geöffnet, mit

Natronlauge zweimal aufgekocht und dann angesäuert; es waren Spuren von Xylenol zu riechen, wie vor Beginn des Versuches, zu sehen war aber nichts. Eine weitere Xylenolbildung hatte also nicht stattgefunden!

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß das Licht zwar eine Braunfärbung hervorruft, die Xylenolbildung aber nicht verursacht. Diese scheint durch die Luft und deren Wassergehalt veranlaßt zu sein, wobei Erhitzen eine große Reaktionsbeschleunigung bildet. Weiter oben war ersichtlich, wie schwer sich das einmal gebildete Xylenol völlig entfernen läßt, nach dreimaligem Behandeln mit Natronlauge waren noch immer Spuren vorhanden. Diese Spuren scheinen aber anregend zu wirken, so daß sich mit Hilfe der Luftfeuchtigkeit weitere Mengen Bromxylol in Xylenol umsetzen können.

Gelingt es aber, den Halogenkohlenwasserstoff völlig frei von Phenolen zu bekommen, so bleibt er auch unverändert. Beim Jodxylol (s. S. 35) geben Willgerodt und Howells an, daß es über einem Stück festen Ätzkalis fraktioniert werden muß, wenn es sich längere Zeit klar und unzersetzt halten soll. Der Grund dafür ist jetzt ersichtlich. Durch das Ätzkali werden Spuren von Xylenol, die durch das Ausschütteln mit Lauge nicht zu entfernen sind, beseitigt. Geschieht das nicht, so bildet sich in Berührung mit Luftfeuchtigkeit immer mehr Xylenol. Das nach diesen Angaben behandelte Jodxylol wies auch tatsächlich nach monatelangem Stehen keine Spur von Xylenol auf. Soll also ganz reines xylenolfreies Brom- oder Jodxylol erhalten werden, so muß es über festes Ätzkali fraktioniert werden, die anderen Behandlungsweisen mit Alkalien genügen allein nicht!

Um auch die Homologen auf Phenolbildung zu untersuchen, wurden aus den Toluidinen das o- und p-Bromtoluol nach Hellers Methode dargestellt (s. S. 33). Bei der Synthese war bei beiden ziemlich viel Kresol entstanden, besonders bei der o-Verbindung. Sie wurden dann zweimal mit Natronlauge aufgekocht und fraktioniert, danach war keine Spur von Kresol mehr vorhanden. Nun wurden beide Bromtoluole je $7\,^1/_4$ Stunden am Rückflußkühler gekocht (40 g p- und 20 g o-Bromtoluol), es zeigte sich aber nach dem Aufkochen mit Natronlauge und deren Ansäuern keine Spur von Kresol; auch mit Eisenchlorid trat keine Färbung auf (beide Kresole geben in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid Blaufärbung).

Der gleiche Versuch wurde auch mit ganz reinem Brombenzol gemacht, es wurde ebensolange erhitzt, aber auch hier hatte sich kein Phenol gebildet.

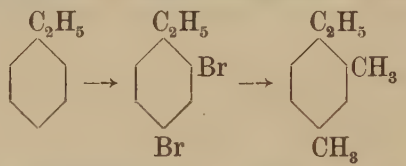
Das Phenol und die Kresole sind leichter in Alkalien löslich als das Xylenol, so daß sie ohne Schwierigkeiten vollständig entfernt werden können, während beim Xylenol bei der gewöhnlichen Behandlung immer Spuren zurückbleiben, die dann die weitere Bildung veranlassen. Aber nur beim Zutritt von Luft und Feuchtigkeit! Das reine Bromxylol, das noch Spuren des Xylenols enthielt, wurde sorgfältig verschlossen, so daß jeder Luftzutritt unmöglich war, aufbewahrt und zeigte auch nach mehrmonatlichem Stehen keine Xylenolvermehrung.

Die Xylenolbildung im Rückstand der Fittigschen Synthese ist somit auch dadurch zu erklären, daß sich im verwendeten Bromxylol etwas Xylenol befunden hat und dieses unzersetzte Bromxylol weiter dazu umwandelte. Diese Umwandlung dürfte aber erst nach der eigentlichen Reaktion beim Erhitzen mit freier Flamme und beim Stehen des Rückstandes im Kolben an der Luft eingetreten sein, denn bei der Reaktion selbst war jede Feuchtigkeit ausgeschlossen, ferner war die Ausbeute fast nicht schlechter als bei der dritten Synthese, wo alles Xylenol vorher entfernt worden war. Die Kolben mit dem Rückstand standen mehrere Monate, bis dieser untersucht wurde. Das Xylenol muß mit dem Natrium und dem freien Halogen eine Komplexverbindung eingegangen sein, denn freies Xylenol wäre ja extrahierbar gewesen (nur sehr wenig war tatsächlich in Alkohol gelöst worden, s. S. 66). Diese Verbindung zersetzte sich aber erst bei Wasserzutritt teilweise, das Halogen verlor sie beim Erhitzen auf 200°. Daß sich einfach das Natriumsalz des Xylenols gebildet hat, ist auch nicht wahrscheinlich. Das Phenolkalium ist nach Baumann (B. 1877 10. 687) in Wasser, Alkohol und Äther löslich, und hier wurde mit Äther und Alkohol extrahiert.

C. Darstellung von o-Äthylxylol aus Äthylbenzol.

I. Darstellung des Dibromäthylbenzols.

Weil die Ausbeute an Äthylxylol nach dem bisher beschriebenen Verfahren so ungenügend war, wurde versucht, auf einem anderen Weg zu einem besseren Ergebnis zu kommen. Es sollte vom Äthylbenzol ausgegangen werden, dieses mit 2 Mol. Brom bromiert werden und an Stelle des Brom mittels der Fittigschen Synthese zwei Methylgruppen eingeführt werden.



Wie später ausgeführt wird, konnte aber auf diesem Wege nur das o-Äthylxylol erhalten werden.

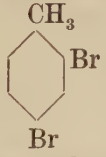
Das Dibromäthylbenzol war bisher noch nicht dargestellt worden, nur das p- und o-Monobromäthylbenzol.

Zuerst war das p-Bromäthylbenzol von Fittig (A. 1867 144. 282) erhalten worden, indem er zu gut abgekühltem Äthylbenzol in kleinen Portionen 1 Mol. Brom hinzugab und 1—2 Tage stehen ließ. Dann wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorkalzium getrocknet und fraktioniert. Die Ausbeute war fast quantitativ, das Reaktionsprodukt zeigte einen Siedepunkt von 199°. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure erhielt er die p-Brombenzoesäure, er nahm daher an, daß sich nur p-Bromäthylbenzol gebildet hatte.

Thorpe (Z. f. Ch. 1871 150) bekam, als er nach Fittigs Vorschrift arbeitete, einen in der Seitenkette bromierten Kohlenwasserstoff $C_6H_5C_2H_4Br$. Erst als er zu dem Brom 0,5% Jod hinzugab, entstand das p-Bromäthylbenzol. Er nahm an, daß Fittig zu seinem Ergebnis gelangte, weil sein Brom jodhaltig war.

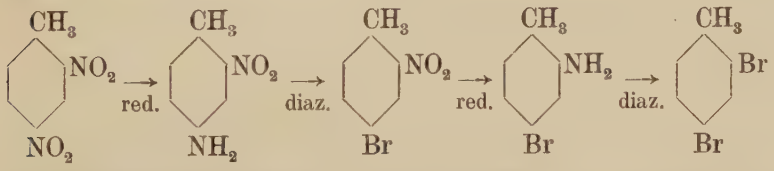
Aschenbrandt (A. 1882 216.222) erhielt es aus p-Dibrombenzol, Jodäthyl und Natrium, als er eine für die Diäthylverbindung nicht ausreichende Menge Natrium verwendete. Er fand den Siedepunkt bei 204°, die Flüssigkeit ist farblos stark lichtbrechend, riecht nach Anis und erstarrt nicht in einer Kältemischung.

Schramm (B. 1885 18.1273) stellte Bromäthylbenzol dar durch Bromieren in der Finsternis ohne Jodzusatz und durch Bromieren im zerstreuten Tageslicht mit 3% Jod. Dagegen entstand beim Bromieren im Licht ohne Jod ein in der Seitenkette bromierter Kohlenwasserstoff. Das Bromäthylbenzol siedet bei 202—204° (i. D.) und erstarrt nicht bei —20°. Beim vorsichtigen Oxydieren mit Kaliumpermanganat fand er aber neben der p- auch die o-Brombenzoesäure, es hatte sich also ein Gemisch von p- und o-Bromäthylbenzol gebildet. Schramm bemerkt, daß Fittig durch sein zu starkes Oxydationsmittel die o-Verbindung verbrannt habe, und daß sie ihm deshalb entgangen sei.

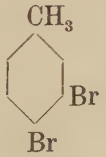
Das Dibromtoluol (1, 2, 4)  wurde angeblich von

Fittig (A. 1868 147.40) erhalten, als er überschüssiges Brom auf kalt gehaltenes Toluol einwirken ließ, aber die Reaktion vollzog sich nur sehr langsam, erst nach 2—3 Wochen hatte es sich neben viel Monobromtoluol gebildet. Sm. 107—108°, Sp. 245°.

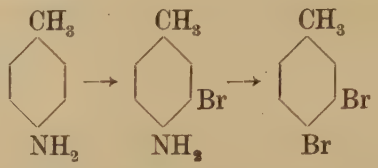
Nevile und Winther (B. 1880 13. 970) stellten es dar auf dem umständlichen Weg von Dinitrotoluol → o-Nitro-p-toluidin → o-Nitro-p-bromtoluol → p-Brom-o-toluidin → Dibromtoluol:



Sie erhielten kein festes Produkt wie Fittig, sondern eines, das bei —20° noch flüssig war.

Das Dibromtoluol (1, 3, 4)  bekam zuerst Wrob-

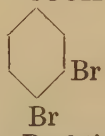
lewsky (A. 1873 168. 181) aus p-Toluidin, das er bromierte und dann diazotierte:



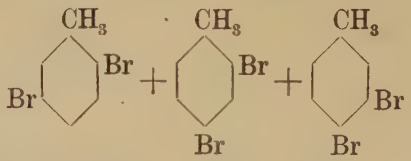
Es hat den Sp. 238—239° und bleibt bei —20° flüssig.

Nevile und Winther (l. c.) bestätigten dieses Resultat.

Jannasch (A. 1875 176. 286) setzte 500 g Bromtoluol (ein Gemisch der p- und o-Verbindung) mit 25 g Jod und 100 g Brom dem Sonnenlicht aus. Bald begann sich das Gemisch zu erwärmen und Bromwasserstoffsäure zu entwickeln. Unter zeitweiliger Zugabe von Brom wurde 8—14 Tage stehen gelassen, dann mit Natronlauge und Wasser gewaschen, mit alkoholischem Schwefelkalium gekocht und mit Chlorkalzium getrocknet. Beim Sieden ergab sich ein Produkt vom Sp. 239—241°. Es wurde von Burghard (B. 1875 8. 560) oxydiert, wobei nur die

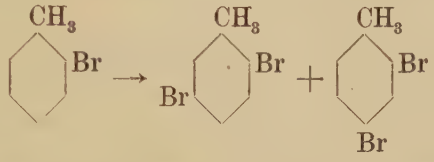
Dibrombenzoesäure 1, 3, 4  vom Sm. 229—230° entstand.

Jannasch, der aus dem Reaktionsprodukt pseudo-Cumol darstellte, nahm aber an, daß sich ein Gemisch der isomeren Dibromtoluole 1, 2, 5, 1, 2, 4 und 1, 3, 4 gebildet habe, ohne dies näher zu begründen.

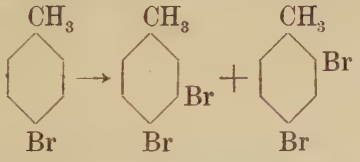


Holleman bemerkt in seinem schon erwähnten Buche (s. S. 14 u. 15) S. 276 über die Einführung von Brom in Bromtoluol, daß das von Fittig (l. c.) erhaltene mehrfach bromierte Toluol vom Sm. 107—108° nach den Untersuchungen von Miller (Soc. 1892 61. 1023) kein Di-, sondern ein Tribromtoluol gewesen ist. Miller selbst versetzte in völliger Dunkelheit o-Bromtoluol mit der äquivalenten Menge Brom und fügte einige Jodkristalle hinzu; nach 10 Tagen waren $^3/_4$ des Bromtoluols in Dibromtoluol verwandelt, Tribromtoluol war nicht entstanden.

Die Hauptfraktion ging bei 230—243° über; durch Oxydation waren 2 Dibrombenzoesäuren entstanden, es hatte sich hauptsächlich das 1, 2, 5-Dibromtoluol gebildet, in viel kleinerer Menge das 1, 2, 4-Derivat.



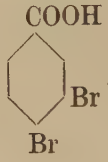
p-Bromtoluol wurde nach Miller viel langsamer als die o-Verbindung angegriffen, nach 18 Tagen war weniger Dibromtoluol entstanden als beim vorigen, dagegen hatte sich eine merkbare Menge Tribromtoluol gebildet, welches bei 112—113° schmolz. Die Hauptfraktion ging bei 235—250° über; durch Oxydation wurden 2 Dibrombenzoesäuren erhalten, aus denen sich ergab, daß das Hauptprodukt 1, 3, 4-Dibromtoluol war, daß aber auch das 1, 2, 4-Derivat in ansehnlicher Menge vorhanden war.



Nun wurde ein Vorversuch unternommen, Dibromäthylbenzol nach der Bromierungsmethode von Schramm aus Äthylbenzol darzustellen. 20 g reines Äthylbenzol (von der Firma Friedrich Witte, Rostock bezogen), das konstant bei 135° überging, wurde in einem eisgekühlten Kölbchen zuerst mit 0,5 g kleinen Nägeln versetzt, die als Reaktionsbeschleuniger dienen sollten. In das Kölbchen reichte ein Tropftrichter und ein Steigrohr hinein, das wieder mit einem U-förmigen Rohr verbunden war; dieses ging mit dem einen Ende in einen halb mit Wasser gefüllten Erlenmeyerkolben bis knapp über das Wasserniveau. Diese ganze Anordnung entsprach der von Gattermann (Lehrbuch S. 239) zur Brombenzoldarstellung angegebenen. Durch den Tropftrichter wurden 60 g Brom (auf 1 Mol. Äthylbenzol $2\,Br_2$) zugetropft, in dem 3 % Jod (2 g) gelöst waren. Es entstand sofort eine starke Bromwasserstoffentwicklung, nach einem Tag wurde das Eis entfernt, worauf sich wieder starke Dämpfe entwickelten, die Flüssigkeit war dunkelrot geworden. Nach 3 Tagen wurde durch leichtes Erwärmen das überschüssige Brom vertrieben, mit Natronlauge gewaschen und die Flüssigkeit mit Wasserdampf behandelt. Es

ging nur eine geringe Menge eines Öles über, das stark nach Anis roch, also Monobromäthylbenzol war; im Kolben blieb die Hauptmenge, ein schweres Öl, zurück, das fraktioniert größtenteils zwischen 250 und 260° siedete und 26 g wog = 52% der Theorie.

Um zu erkennen, welches Dibromäthylbenzol erhalten worden war, wurde es oxydiert. Ein Bromatom tritt immer, wenn eine Alkylgruppe vorhanden ist, in die Parastellung zu dieser, das andere konnte auf Stelle 2 oder 3 kommen. Die Oxydation wurde nach Hammarsten (B. 1881 14. 71) mit Chromsäure in Eisessiglösung ausgeführt. Es wurden 39 g Chromsäure (auf 1 Mol. Dibromäthylbenzol 4 Mol. Chromsäure) in 390 g Eisessig gelöst (10%ige Lösung) und in einen Kolben mit Rückflußkühler gegeben. Durch den Kühler wurde eine Lösung des Dibromäthylbenzols (26 g) in Eisessig im Verlauf von 2 Stunden zutropfen gelassen und dann 13 Stunden im Wasserbad auf 40—50° erwärmt. Danach wurde mit Wasser verdünnt, wobei weiße Kristalle ausfielen, die abgesaugt wurden; es wurde auch versucht, diese Kristalle mit Wasserdampf überzutreiben, aber erfolglos. Sowohl die Kristalle als auch das Filtrat vom Chromoxyd wurden mit Äther aufgenommen, nach dessen Verdampfen wurde die Säure zweimal in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Dabei war eine geringe Menge harzartigen Öles von eigentümlichem Geruch in Soda unlöslich, es zersetzte sich beim Versuch, es zu destillieren, unter Aufschäumen zu braunem Teer. Dieses Harz ist eventuell das durch unvollkommene Oxydation entstandene Dibromacetophenon , das aber noch nicht dargestellt worden ist.

Die Säure hatte zuerst den Schmelzpunkt 218°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz sie aber genau bei 229°, es ist die 1, 3, 4-Dibrombenzoesäure  . Ihr Schmelzpunkt wurde bestimmt von:

Hübner (A. 1884 222.185)
Hübner und Burghard (B. 1875 8.560) } 229—230°,

Nevile und Winther (l. c.) 232—233°,
Halberstadt (B. 1881 14. 908) 228° (unkorr.),
„ (B. 1881 14. 2215) 223° „

Dagegen ist die 1, 2, 4-Dibrombenzoesäure

mit Wasserdämfen leicht flüchtig und ihr Schmelzpunkt liegt viel niedriger, ihn geben an:

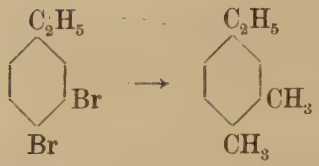
Nevile und Winther (l. c.) 168—170°,
Claus und Weil (A. 1892 269. 222) 166,5° (unkorr.),
Dixon (Soc. 1892 61. 1032) 169°.

Von der erhaltenen 1, 3, 4-Dibrombenzoesäure wurde der Äthylester dargestellt, indem ein Teil der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure und absolutem Alkohol 2 Stunden am Rückflußkühler erhitzt wurde. Dann wurde mit Äther aufgenommen, nach dessen Verdampfen blieb ein Öl von starkem Obstgeruch zurück, das zwar in Kältemischung erstarrte, aber aus keinem Lösungsmittel, auch nicht aus Chloroform, umkristallisiert werden konnte.

Es wurde nun der Ester nach Hübners (l. c.) Angaben aus dem Silbersalz dargestellt. Dieses wurde erhalten, indem 2 g der Säure in Ammoniak gelöst wurden und dazu Silbernitrat zugesetzt wurde, nach dem Abdampfen des Ammoniaks blieb eine farblose Gallerte zurück: das Silbersalz. Dieses wurde mit Jodäthyl eine Stunde auf 160° erwärmt und dann das überschüssige Jodäthyl auf dem Wasserbade vertrieben. Bei dem zurückbleibenden Öl machte sich wieder der Obstgeruch bemerkbar, es konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden. (Hübner erzielte aus Chloroform Kristalle vom Sm. 38°.)

Dagegen gelang die Darstellung des Amids. 2 g der Säure wurden mit Phosphortrichlorid gekocht und dazu konzentrierter Ammoniak gegeben. Nach einer heftigen Reaktion schied sich eine gelbe Masse ab, die einige Male aus Wasser umkristallisiert, den Sm. 151° hatte; der gleiche Schmelzpunkt wurde von Hübner für das Säureamid gefunden.

Die Ansicht hatte daher nach diesen Ergebnissen eine gewisse Berechtigung, daß sich beim Bromieren des Äthylbenzols ausschließlich das 1, 3, 4-Dibromäthylbenzol gebildet hatte, aus dem dann mit Hilfe der Fittigschen Synthese das o-Äthylxylol (1, 2, 4) dargestellt werden sollte.



Für die Synthese des as-m-Äthylxylols hätte das 1, 2, 4-Dibromäthylbenzol auf dem langen Wege hergestellt werden müssen, wie es Nevile und Winther (l. c.) getan haben, was viel zu umständlich und zeitraubend gewesen wäre.

Spätere Untersuchungsergebnisse aber, die weiter unten angeführt werden, zeigten, daß sich beim Bromieren neben dem Hauptprodukt, 1, 3, 4-Dibromäthylbenzol, auch geringe Mengen 1, 2, 4-Dibromäthylbenzol gebildet haben mußten. Daß bei der Oxydation mit Chromsäure von der entsprechenden Dibrombenzoesäure, deren Schmelzpunkt doch weit niedriger liegt als der der 1, 3, 4-Säure, nichts bemerkt worden war, ist dadurch erklärlich, daß die geringe Menge durch das starke Oxydationsmittel verbrannt worden war, wie es Schramm (l. c.) vom o-Monobromäthylbenzol feststellte. Auch Burghard (l. c.), der aus einem Gemisch von drei Dibromtoluolen nur eine Säure erhielt (s. S. 76), hatte mit Chromsäure oxydiert und damit höchstwahrscheinlich das 1, 2, 5- und das 1, 2, 4-Dibromtoluol verbrannt, bei denen beiden ein Bromatom in o-Stellung zur Alkylgruppe steht.

Vorderhand hatte es aber in dieser Arbeit den Anschein, daß nur ein Bromierungsprodukt entstanden war, deshalb wurde Äthylbenzol nun im größeren Maßstabe bromiert. 50 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 1,5 g Nägeln versetzt und dazu unter Eiskühlung 150 g Brom getropft, in dem 2,5 g Jod gelöst waren. Es trat sofort eine lebhafte Reaktion ein, nach zweitägigem Stehen entwickelte sich noch immer etwas Bromwasserstoff, das Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge und Wasser gewaschen, im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und mit Wasserdampf behandelt. Es ging etwas Monobromäthylbenzol, von Joddämpfen violett gefärbt, über, die durch Ausschütteln mit Thiosulfat entfernt werden. Das im Kolben zurückbleibende Hauptprodukt, das Dibromäthylbenzol, wurde einmal fraktioniert, wobei sich noch starke Bromwasserstoff- und etwas Joddämpfe entwickelten, es zeigte noch keinen konstanten Siedepunkt, fast alles destillierte zwischen 230—270°. Diese Rohausbeute wog 75 g = 60% der Theorie.

Bei einem zweiten Ansatz wurden wieder 50 g reines Äthylbenzol genau so behandelt wie früher, nur wurde das Gemisch

fünf Tage stehen gelassen, danach zeigte sich keine Bromwasserstoffentwicklung mehr. Es wurde zweimal mit Natronlauge und einmal zur Entfernung des Jods mit Thiosulfat gewaschen; diesmal ging bei der Wasserdampfdestillation ziemlich viel des Monobromderivates über. Das Dibromäthylbenzol entwickelte beim Fraktionieren keinen Bromwasserstoff und siedete ebenfalls zwischen 230 und 270°. Die Rohausbeute war aber, durch die Menge Monobromäthylbenzol veranlaßt, geringer als früher, sie betrug 55 g = 44% der Theorie.

Nun wurde sowohl das Mono- wie das Dibromderivat dreimal mit einem Linnemannschen Aufsatz destilliert und ergab folgende Fraktionen (korr. Thermometer, b = 760 mm):

1. Bis 197° Vorlauf, sehr wenig,
2. 197—210° fast alles bei 202°, Monobromäthylbenzol in beträchtlicher Menge, starker Anisgeruch,
3. 210—255° sehr wenig,
4. 255—270° Hauptmenge bei 265°, Dibromäthylbenzol,
5. 270—290° wenig ziemlich dickes Öl,
6. über 290° Rückstand im Kolben, teeriges Öl.

Die Fraktion 4, die das Dibromäthylbenzol enthielt, wog 119 g = 47% der Theorie (angewandt: 100 g Äthylbenzol). Es ging aber nur die größere Hälfte konstant bei 265° über, der kleinere Teil hatte keinen festen Siedepunkt, es mag dies daran liegen, daß kleine Mengen des isomeren 1, 2, 4-Derivates beigemengt waren, wie sich später ergeben wird.

Um aber eine größere Ausbeute zu erzielen, wurden die Fraktionen 2, 3, 5 und 6 nochmals mit 1 Br_2 bromiert (berechnet auf $C_6H_4C_2H_5Br$), hauptsächlich, um die beträchtlichen Mengen des Monobromderivates in Dibromäthylbenzol zu verwandeln. Die vier Fraktionen im Gewicht von 92 g wurden genau auf die gleiche Art wie früher mit 80 g Brom (+ 1 g Jod) unter Eiskühlung versetzt. Diesmal verlief aber die Reaktion im Gegensatz zu den ersten nicht stürmisch, sondern sehr langsam. Das Gemisch stand vier Tage, danach wurde wieder mit Natronlauge und Thiosulfat gewaschen, mit Wasserdampf gingen nur Spuren des Monobromderivates über (nur am Geruch erkenntlich). Die Hauptmenge im Kolben bestand aus einem dunklen Öl und einem festen Körper. Dieser kristallisierte über Nacht in feinen weißen Nadeln, die abgesaugt wurden. Das Öl im Filtrat ergab fraktioniert einen sehr kleinen Vorlauf, eine Hauptfraktion zwischen 258 und 290° und über 290° als Rückstand ein dickes dunkles Öl, aus dem in Kältemischung noch Nadeln auskristallisierten, die, abgesaugt, zu den anderen gegeben wurden. Die Hauptfraktion

und das Öl im Rückstand wurden noch dreimal mit Aufsatz fraktioniert (korr. Thermometer):

1. 258—270° das meiste bei 265°, Dibromäthylbenzol,
2. 305—320° dickes gelbes Öl,
3. Rückstand im Kolben, fester schwarzer Teer.

Die Fraktion 1 wog 32 g, die Gesamtausbeute an 1, 3, 4-Dibromäthylbenzol betrug 151 g = 60,6% der Theorie. Es ist ein hellgelbes, nicht mehr leicht flüssiges Öl, das in Kältemischung nicht erstarrt und bei 265° (b = 760 mm) siedet.

Brombestimmung nach Carius:

Angewendete Substanz: 0,1874 g
Gefunden AgBr: 0,2667 g
Gefunden Br: 60,56%
für $C_8H_8Br_2$ berechnet Br: 60,60%.

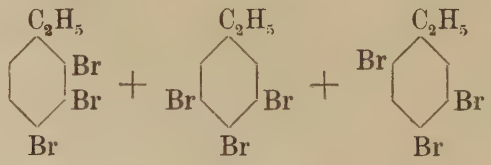
Es dürfte bei der Darstellung dieser Verbindung aber besser sein, zuerst einfach zum p-Bromäthylbenzol zu bromieren und dieses mit 1 Mol. Brom weiter zu behandeln; dabei würden nur sehr wenig Nebenprodukte entstehen.

Es wurde angenommen, daß das dicke gelbe Öl der Fraktion 2 (305—320°), das einen ganz eigentümlichen Geruch hat, ein höheres Bromierungsprodukt des Äthylbenzols sei.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

Angewendete Substanz: 0,1622 g
Gefunden AgBr: 0,2659 g
Gefunden Br: 69,96%
für $C_8H_7Br_3$ berechnet Br: 69,76%.

Dieses Öl ist daher Tribromäthylbenzol. In der Seitenkette ist es nicht bromiert, wie eine Probe zeigte, die, mit alkoholischer Silbernitratlösung aufgekocht, keine Fällung gab. Eine Verbindung aber, die im Kern drei Bromatome hat, sollte fest sein, während dieses Öl auch nicht in Kältemischung erstarrt. Es ist daher nur anzunehmen, daß diese Tribromverbindung ein Gemisch der drei möglichen Isomere ist: 1, 2, 3, 4, 1, 3, 4, 5 und 1, 3, 4, 6 (1 = C_2H_5; ein Bromatom muß in der Parastellung zur Alkylgruppe stehen).



Die abfiltrierten weißen Nädelchen lösten sich fast gar nicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol, leicht in Äther und in Ligroin. Aus Alkohol kristallisieren sie in weichen asbestähnlichen Fasern, aus Ligroin in kleinen weißen Nadeln. Aus letzterem wurden sie einige Male umkristallisiert und schmolzen ganz scharf bei 252°. Diese Verbindung ist Tetrabromäthylbenzol, von den 4 Bromatomen befindet sich eines aber in der Seitenkette, die andern drei im Kern ($C_6H_2Br_3C_2H_4Br$). Die alkoholische Lösung gab nämlich mit Silbernitrat schon in der Kälte eine deutliche Fällung; daß nicht mehr als ein Brom in der Seidenkette ist, geht daraus hervor, daß vermutlich diese Verbindung durch stärkeres Bromieren des Tribromäthylbenzols entstanden ist, und dieses ist, wie weiter oben ausgeführt wurde, nur im Kern bromiert.

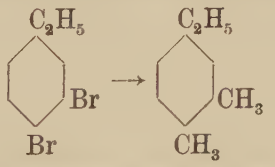
Eine Brombestimmung ergab:

Angewendete Substanz: 0,1702 g
Gefunden AgBr: 0,3026 g
Gefunden Br: 75,66%
für $C_8H_6Br_4$ berechnet Br: 75,83%.

Klages und Allendorff (B. 1898 31. 1005) haben ebenfalls ein Tetrabromäthylbenzol dargestellt, indem sie Äthylbenzol mit Aluminiumbromid und mit freiem Brom unter Eiskühlung bromierten. Aus Alkohol umkristallisiert ergaben sich aber Nadeln, die den Sm. 138—139° hatten. Dieses Tetrabromäthylbenzol ist im Gegensatz zu dem vorigen nur im Kern bromiert, denn bei der Anwendung von Aluminiumbromid soll eine Bromierung in der Seitenkette ausgeschlossen sein. Dann liegt der Schmelzpunkt nur um 20—30° höher als der der beiden isomeren Tetrabromtoluole.

2. Darstellung des 1,2,4-Äthylxylols.

Aus dem erhaltenen 1,3,4-Dibromäthylbenzol wurde nach der Fittigschen Synthese o-Äthylxylol dargestellt.



Eine Fittigsche Synthese, bei der gleichzeitig zwei Alkylgruppen eingeführt werden, wurde von mehreren Autoren ausgeführt; diese Reaktionen sind mit ihren Einzelheiten und in ihrem Verlauf in der weiter unten stehenden Tabelle zusammen-

gestellt. Im besonderen sei nur die Darstellung des pseudo-Cumols von Jannasch (A. 1875 176. 288) besprochen, weil nach dieser später gearbeitet wurde. Er löste 30 g wasserfreies Dibromtoluol (Darstellung s. S. 76) in Benzol und erhitzte mit 60 g Jodmethyl und mit 17 g Natrium auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden. Die Reaktion verlief ruhig in 2 bis 3 Stunden, er erhielt aber aus 90 g der Dibromverbindung nur 5 g reines ψ-Cumol = 12 % der Theorie.

Die Kohlenwasserstoffe in der nachstehenden Tabelle sind wieder nach Zahl und Größe der Substituenten geordnet, die Einteilung ist die gleiche wie bei der früheren Tabelle (S. 54—56).

Bei diesen gleichzeitigen, doppelten Synthesen verläuft die Reaktion im Gegensatz zu den einfachen Substituierungen immer sehr ruhig, außer bei der Anwendung des o-Dichlorbenzols. Es wird teils in Äther, teils in Benzollösung gearbeitet, während aber noch bei den zweifach substituierten größtenteils gekühlt werden muß, müssen die höheren Verbindungen zur völligen Zersetzung erhitzt werden. Die Reaktionsdauer ist verschieden, sie schwankt zwischen 2 Stunden und $1^1/_2$ Tagen. Die Ausbeute nimmt mit der Zahl der Substituenten im Kern rasch ab.

Das o-Äthylxylol wurde, wie schon oben bemerkt, nach der Methode dargestellt, nach der Jannasch (l. c.) das ψ-Cumol aus Dibromtoluol erhielt. Er verwendete ungefähr das doppelte Äquivalentgewicht an Jodmethyl und das $1^1/_2$fache an Natrium. Seinen 30 g Dibromtoluol entsprachen hier 32 g Dibromäthylbenzol. Es wurden also in einem Kolben zusammengegeben:

32 g Dibromäthylbenzol,
50 g Benzol,
60 g Jodmethyl (theoretisch erforderlich 34 g),
17 g Natrium („ „ 11 g).

Das Benzol, das vorher destilliert worden war, sowie die anderen Reagentien wurden einen Tag über Chlorkalzium getrocknet; auch der Kolben war mit Äther ausgetrocknet worden. Das Gemisch wurde $3^1/_4$ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, die Reaktion trat erst langsam beim Erwärmen ein und verlief ganz ruhig. Dann wurde mit leuchtender Flamme übergetrieben, wobei Benzol und ein gelbes Öl überdestillierten.

Ein zweiter Ansatz mit den gleichen Mengen wurde genau so behandelt, nur blieb er 6 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Abdestillieren mit freier Flamme trat in beiden Fällen, wenn stärker erhitzt wurde, eine beträchtliche Zersetzung mit Rauchentwicklung ein.

Kohlenwasserstoff	Autor nebst Literaturstelle	Verlauf der Reaktion	Zeit bis zur Beendigung der Reaktion	Ausbeute in Prozent der Theorie	Besondere Einzelheiten der Synthese
p-Xylol	Meyer (B. 1870 3. 753)	glatt	mehrere Stunden	reichlich	aus p-Dibrombenzol, Ätherverd., Eiskühlung, (nach Fittig)
	Jannasch (B. 1877 10. 1356)	sehr ruhig	—	30—50	Ätherverdünn. (mit Benzol muß mehrere Stunden im Paraffinbad erhitzt werden), Kühlung
o-Diäthylbenzol	Voswinkel (B. 1888 21. 3499)	sehr heftig	12 Stunden	9	aus o-Dichlorbenzol, Ätherverd., starke Kühlung
p-Diäthylbenzol	Aschenbrandt (A. 1882 216. 212)	ruhig	$1\,^1/_2$ Tage	19	aus p-Dibrombenzol, Benzolverd., gewöhnl. Temp., am Schluß der Zersetzung neues J-äthyl zugefügt und 2—3 Stdn. im Paraffinbad auf 150° erwärmt
ψ-Cumol (1, 3, 4)	Jannasch (l. c.)	ruhig	2—3 Stdn.	12	aus drei isom. Dibromtoluolen, Benzolverd., auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt
Prehnitol (1, 2, 3, 4)	Jacobsen (B. 1888 21. 2827)	sehr langsam	—	gut	aus Dibrom-m-xylol, Ätherverd., anhaltend am Rückflußk. zum Sieden erhitzt
Durol (1, 2, 4, 5)	Jannasch (B. 1874 7. 693)	ruhig	—	mehr als aus dem Br-trimethylbenzol (s. S. 56)	aus Dibrom-m-xylol, Benzolverd., auf dem Wasserb. erh., Nebenprodukt: Trimethylbenzol
	Jannasch (B. 1877 10. 1356)	ruhig	Reaktion beginnt nach 1 Stunde	11	aus Dibrom-p-xylol, mögl. geringe Benzolverd., im Paraffinbad auf 160—170° erhitzt
	Gießmann (A. 1882 216. 202)	ruhig	6—12 Stdn.	9	genau wie voriges, Nebenprodukt: regen. Xylol u. Trimethylbenzol

Deshalb wurde das dritte Reaktionsgemisch, das mit den gleichen Quantitäten angesetzt und 5 Stunden erhitzt worden war, nicht mit der Flamme übergetrieben, sondern mit Äther ausgezogen, indem es einige Zeit mit diesem auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb aber die gleiche Menge Öl und Benzol zurück, die aus jedem der anderen Kölbchen erhalten worden war.

Die drei Destillate wurden vereint und fünfmal mit einem Wurtzschen Aufsatz und mit verkürzten Anschütz-Thermometern (ganz im Dampf) fraktioniert (b = 730 mm). Die 5. Destillation hatte nachstehendes Ergebnis:

1. 75— 82°, ca. 150 g Benzol,
2. 82—100°,
3. 100—150°, regeneriertes Äthylbenzol } sehr wenig,
4. 150—177°,
5. 177—187°, fast alles zwischen 179 und 183°, o-Äthylxylol,
6. 187—200°, } sehr wenig,
7. 200—220°, }
8. 220—270°, fast alles bei 250—260°, unzersetztes Dibrom-
9. 270—310°. [äthylbenzol,

Im Kolben bleibt Teer zurück.

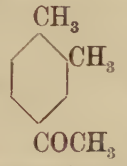
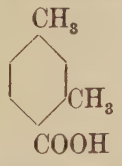
Die Fraktion 5, die das o-Äthylxylol enthielt, war völlig halogenfrei, siedete zwischen 179—183° und wog 11 g = 22,4 % der Theorie (angewandt 96 g Dibromäthylbenzol).

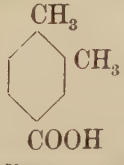
Die Ausbeute war also fast doppelt so groß wie die von Jannasch; das mag darin seinen Grund haben, daß ein Substituent (das Äthyl) hier eine größere Molekülzahl hat (s. S. 58). Die Ausbeute ist auch um das Vierfache höher als die, die bei der Darstellung des as-m-Äthylxylol nach der früheren Methode erhalten worden war. In diesem Falle war es auch viel rascher möglich (nach 5 maligem Fraktionieren), das Äthylxylol halogenfrei zu machen und einen fixen Siedepunkt zu bekommen, weil sein Siedepunkt um ungefähr 80° von dem des unzersetzten Dibromäthylbenzols entfernt liegt, während das as-m-Äthylxylol und das Bromxylol nur um 16° differierten.

Um das o-Äthylxylol auf seine Reinheit zu prüfen, wurde davon eine Verbrennung gemacht, wobei wiederum ein mit Natronkalk gefülltes U-Röhrchen nach Mulder verwendet wurde (s. S. 49).

Angewendete Substanz: 0,1593 g.

Gefunden	CO_2: 0,5221 g	H_2O: 0,1452 g
„	C: 89,38 %	H: 10,20 %
Berechnet für $C_{10}H_{14}$,	C: 89,48 %	H: 10,52 %

Um die Konstitution des gefundenen Äthylxylols zu untersuchen, wurde oxydiert, und zwar genau so, wie beim as-m-Äthylxylol (s. S. 50). 3 g des Kohlenwasserstoffes wurden mit 12,5 g konzentrierter Salpetersäure und 55 g Wasser am Rückflußkühler 32 Stunden im Sieden erhalten, wobei wieder ein Glasröhrchen am Platindraht das Stoßen verhinderte. Beim Abkühlen kristallisierten Nädelchen aus, die mit Zinn und Salzsäure zur Reduktion der entstandenen Nitroprodukte behandelt und dann mit Wasserdampf übergetrieben wurden. Ein eigentümlicher Geruch der Kristalle deutete darauf hin, daß durch nicht vollkommene Oxydation sich event. teilweise das 1,2-Dimethyl-4-acetophenon gebildet hatte  (wurde noch nicht dargestellt). Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, wobei tatsächlich ein kleiner Rückstand blieb, von dem abfiltriert wurde; im Filtrat wurde sie mit Salzsäure wieder ausgefällt. Diese Säure kristallisierte wie die 1,3,4-Xylylsäure  aus Wasser in kleinen, aus Alkohol in großen Nadeln, die vollkommen einheitlich aussahen.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren betrug der Schmelzpunkt nur 112° (korr. Therm.), während der der p-Xylylsäure (1, 2, 4)  bei 163° liegt (s. S. 11). Daß die Säure nur Dimethylbenzoesäuren enthielt, zeigte nachstehende Verbrennung:

Angewendete Substanz: 0,0652 g (nach den verschiedenen Operationen war nicht mehr vorhanden).

Gefunden CO_2: 0,1716 g H_2O: 0,0381 g
„ C: 71,78% H: 6,54%
Berechnet für $C_9H_{10}O_2$, C: 71,96% H: 6,71%.

Es war daher wahrscheinlich, daß die p-Xylylsäure mit der

Xylylsäure (1, 3, 4)

, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt (s. S. 51), vermengt war. Über die Trennung der beiden Säuren bemerken Fittig und Laubinger (A. 1869 151. 270) ungefähr folgendes:

Die Trennung von Xylyl- und p-Xylylsäure gelingt nicht durch Umkristallisation. In Wasser sind sie beide schwer löslich und scheiden sich gemengt miteinander wieder ab. Aus der Lösung in Alkohol scheidet sich bei freiwilligem Verdunsten zuerst nahezu reine Xylylsäure ab, aber die Löslichkeit beider Säuren in Alkohol ist zu groß, um sie auf diese Weise vollständig voneinander zu trennen. Sehr gut aber und ohne Verlust gelingt die Trennung mittels der Kalziumsalze. Aus der Lösung derselben scheiden sich bei partieller Kristallisation zuerst das schwerer lösliche p-xylylsaure und später das xylylsaure Salz ab. Die Kristalle beider Salze sind so verschieden voneinander, daß man, selbst bei den mittleren Kristallisationen, sie mechanisch durch Auslesen voneinander trennen kann. Jedes der beiden Salze wird darauf durch wiederholtes Umkristallisieren für sich vollständig gereinigt und dann mit Salzsäure zersetzt.

Xylylsaures Kalzium + $2H_2O$, kristallisiert aus Wasser in harten, durchsichtigen, monoklinen Prismen, ist in Wasser leicht löslich und muß zum Auskristallisieren auf ein kleines Volumen eingeengt werden.

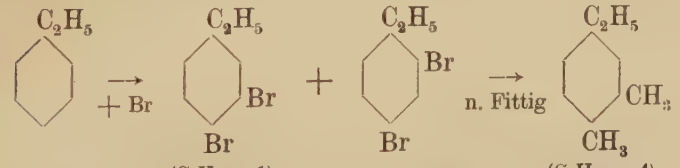
p-Xylylsaures Kalzium + $3\frac{1}{2}$ H_2O, kristallisiert aus Wasser in weißen, nicht durchsichtigen Spießen, die in großen Büscheln vereinigt sind, es kristallisiert vor dem obigen aus, löst sich aber noch rascher in Wasser.

Da zur Überführung in die Kalziumsalze keine Säure mehr vorhanden war, wurde eine neue Menge Äthylxylol oxydiert, und zwar, um das 30 stündige Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zu vermeiden, nach dem kürzeren Verfahren von Krafft (B. 1887 21. 2735). Danach wurden 3,8 g Äthylxylol in 7,5 g konzentrierter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,40 eingetragen, die durch eine Eis-Kochsalzmischung auf 0° abgekühlt war. Beim Zutropfen zeigte sich keine Färbung, als aber dann nach Vorschrift langsam im Wasserbad auf 50° erwärmt wurde, färbte sich das Gemisch braun. Beim Eingießen in kaltes Wasser fielen aber keine Kristalle aus; es mag dies daran liegen, daß die Säure zu schwach war, Krafft verwendet eine vom

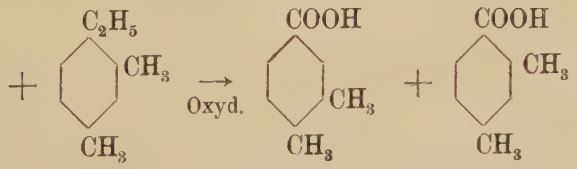
spezifischen Gewicht 1,5. Das gebildete gelbe Öl wurde daher noch am Rückflußkühler mit 25 g konzentrierter Salpetersäure und 60 g Wasser wie bei den früheren Oxydationen 9 Stunden erhitzt. Es kristallisierte fast alles aus, die Säure wurde mit Zinn und Salzsäure und dann mit Wasserdampf behandelt.

Nun wurde sie einmal aus Wasser umkristallisiert, in Ammoniak gelöst und Kalkwasser dazu gegeben. Um aber ein Ausfallen der Kalziumsalze zu erzielen, mußte sehr stark eingedampft werden. Sie wurden abgesaugt und nochmals aus Wasser auskristallisieren gelassen, dabei schied sich das p-xylylsaure Kalziumsalz in schönen weißen Spießen ab, die für sich abfiltriert wurden. Das Filtrat mußte noch eingeengt werden, dann kristallisierte eine ganz geringe Menge des xylylsauren Salzes in farblosen Nadeln aus, die zu klein war, um weiter behandelt zu werden. Das p-xylylsaure Salz aber wurde mit Salzsäure zersetzt und daraus einige Kristalle erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser tatsächlich bei 163° schmolzen, also p-Xylylsäure waren.

Es waren daher neben der p-Xylylsäure geringe Mengen von Xylylsäure vorhanden, das zeigt, daß nicht ganz reines o-Äthylxylol gewonnen worden war, sondern daß es mit etwas as-m-Äthylxylol verunreinigt war. Dieses mußte aber aus 1,2,4-Dibromäthylbenzol entstanden sein; die Bromierung des Äthylbenzols hatte also zwar als Hauptprodukt das 1,3,4-Derivat ergeben, als Nebenprodukt aber, wenn auch nur in geringer Menge, die 1,2,4-Verbindung.



Äthylbenzol → (C2H5 = 1) 1,3,4-Dibromäthylbenzol + 1,2,4-Dibromäthylbenzol → (C2H5 = 4) 1,2,4-o-Äthylxylol



1,3,4-as-m-Äthylxylol → p-Xylylsäure + Xylylsäure

So gut auch die Ausbeute und so leicht die Darstellung des o-Äthylxylol nach dieser Methode ist, so ist sie für ein ganz reines Produkt doch nicht anwendbar.

Auch hier wurde der Rückstand der Fittigschen Synthese untersucht. Er wurde zuerst mit Äther extrahiert, nach dessen Verdampfen blieb eine sehr kleine Menge eines gelben dicken Öles zurück. Das extrahierte graue Pulver wurde in einer Schale mit Wasser übergossen, es war noch etwas unzersetztes Natrium vorhanden, das meiste war anorganisches Salz (Jodnatrium), das in Lösung ging, daneben schied sich ein wenig Kohle und etwas dunkles Öl ab. Letzteres wurde mit Äther aufgenommen, dieser verdampft und das Öl mit dem früher erhaltenen, das genau so aussah, vereinigt. In Kältemischung wurde es halbfest, fraktioniert ging es bei 295—297 ° über und bildete beim Erkalten wieder eine halbfeste, in Alkalien nicht lösliche gelbe Masse.

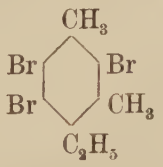
D. Derivate des as-m- und des o-Äthylxylols.

In diesem Abschnitt wird neben dem as-m-Äthylxylol auch die o-Verbindung und deren Derivate besprochen, wobei nicht zu vergessen ist, daß die letztere nicht völlig rein ist; doch ist die Verunreinigung so gering, daß die erhaltenen Resultate nicht sehr von denen der ganz reinen Verbindung abweichen dürften.

Das as-m-Äthylxylol (1, 3, 4) ist eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die zwischen 182 und 184° (b = 727 mm) siedet. Ihr Geruch ist der eigentümliche, allen diesen Ölen anhaftende. Ihr spezifisches Gewicht wurde mit der Westphalschen Wage bestimmt und beträgt bei 15°: 0,8750.

Das o-Äthylxylol (1, 2, 4) hat dasselbe Aussehen wie die vorige Verbindung und siedet zwischen 179 und 183° (b = 727 mm). Das spezifische Gewicht ist bei 15°: 0,8795.

Zuerst wurde das Tribromäthylmetaxylol

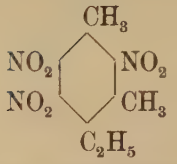


dargestellt, da die Angaben über seinen Schmelzpunkt weit auseinandergingen. Stahl erhielt es durch Bromieren mit freiem Brom, dem etwas Jod beigefügt war, und gab den Schmelzpunkt mit 94—95° an (s. S. 7). Töhl und Geyger bestätigten dies. Dagegen bromierten Klages und Keil mit freiem Brom und Aluminiumbromid bei 0° und erhielten einen Schmelzpunkt von 135° (s. S. 8).

Zu 4 g des Äthylxylols wurden in einem eisgekühlten Kölbchen 15 g Brom, in denen 0,5 g Jod gelöst waren, langsam zutropfen gelassen. Die Versuchsanordnung entsprach ganz der auf S. 77 beschriebenen, auch befand sich im Kohlenwasserstoff ein kleiner Nagel. Unter sehr starker Bromwasserstoffentwicklung tritt die Reaktion sofort ein, das Gemisch wird fest. Nach 24stündigem Stehen wird das überschüssige Brom durch leichtes

Erwärmen verjagt und die zurückbleibende Masse mit Natronlauge gewaschen. Nach dem Absaugen wurde aus Alkohol umkristallisiert. Nach der ersten Kristallisation war der Sm. 71°, nach der zweiten 91° und nach der dritten 134° und veränderte sich nicht mehr. Die Angaben von Klages und Keil sind daher richtig. Stahl dürfte, als er nach 1—2maligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt von 94—95° bekam, sich damit begnügt haben, da dieser den Schmelzpunkten des Tribromäthylorthoxylols und der von Anschütz dargestellten Tribromverbindung sehr nahe lag (93 und 90—91°, s. S. 11 u. 6). Das Tribromäthylmetaxylol kristallisiert aus Alkohol in schönen, schneeweißen, kleinen Nadeln, aus Ligroin in großen, farblosen Nadeln.

Für die Darstellung des Trinitroäthylmetaxylols



gibt Stahl an, daß der Kohlenwasserstoff in ein kalt gehaltenes Salpeterschwefelsäuregemisch eingetragen wurde (1 Teil rauchende Salpetersäure und 2 Teile konzentrierte Schwefelsäure). Beim Eingießen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser schied sich ein öliger Brei ab, der nach einigem Stehen in der Hauptsache fest wurde. Beim Aufschmieren auf Tonscherben blieb ein hellgelber Rückstand, der aus Alkohol in weißen Nadeln umkristallisierte.

Nach diesen Angaben wurden 4 g m-Äthylxylol zu einem eisgekühlten Gemisch von 10 g rauchender Salpetersäure und 20 g konzentrierter Schwefelsäure auf einmal zugegeben, es entstand sofort eine heftige Reaktion, und unter Entwicklung brauner Dämpfe trat Zersetzung ein. Zurückblieb eine amorphe teigige Masse, die aber nicht fest wurde, in Alkohol gelöst, kristallisierte nichts aus.

Darauf wurden 3 g des Kohlenwasserstoffes zu einem neuen Säuregemisch vom gleichen Gewicht wie früher, das in Eis stand, langsam zugetropft. Diesmal trat keine heftige Reaktion ein; als aber nach 24 Stunden das Gemisch in Wasser gegossen wurde, schied sich nur ein gelbes Öl ab, das auch in Kältemischung nicht fest wurde.

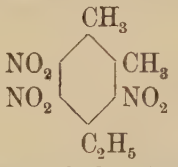
Ein dritter Versuch mit 6 g Äthylxylol hatte kein anderes Ergebnis.

Nun wurde nach den Angaben von Fittig und Laubinger (A. 1869 151. 261) nitriert. Diese erhalten das Trinitro-ψ-cumol,

indem sie *p*-Cumol unter Umschütteln zu der Säure tropfen lassen, dann das Gemisch gelinde erwärmen und es in kaltes Wasser eintragen. Es wurden also 24 g rauchende Salpetersäure und 48 g konzentrierte Schwefelsäure außen mit Eis gekühlt und mit der Turbine langsam gerührt, dazu wurden auch sehr langsam 6 g Äthylxylol tropfen gelassen, wobei trotz der Kühlung eine ziemlich große Erwärmung auftrat. Nach dem Zutropfen wurde noch $^1/_2$ Stunde bei Eiskühlung und $^1/_2$ Stunde bei Zimmertemperatur gerührt. Der Kolben wurde dann mit einem Steigrohr versehen und auf dem Wasserbad während einer Stunde allmählich erwärmt, darauf wurde das warme Reaktionsgemisch in außen eisgekühltes Wasser gegossen, in dem es sogleich erstarrte. Die ganze Reaktion war ohne die geringste Zersetzung verlaufen. Die Kristalle wurden abgesaugt und auf einem Tonteller im Vakuum getrocknet, aus Benzol kristallisieren sie nur als gelbe dichte Masse, aus Äther in langen, aus Ligroin in sehr kleinen und aus Alkohol in feinen weißen Nadeln. Aus letzterem mehrmals umkristallisiert, hatten sie den genauen Sm. 121° (b = 760 mm). Ernst und Fittig fanden 119°, Stahl 127°.

Die öligen Produkte von den ersten Nitrierungsversuchen (9 g), die wahrscheinlich ein Gemisch niederer Nitrierungsstufen bildeten, wurden zusammen unter Umrühren zu einem gleichen Säuregemisch getropft und wie oben weiter behandelt. In kaltes Wasser gegossen, erstarrte alles sofort zu ebensolchen Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

Eine interessante Reaktion aller Trinitroverbindungen sei hier erwähnt. Gibt man zu ihrer alkoholischen Lösung irgendein Alkali dazu, so färbt sich die Lösung sehr schön, die Farbe richtet sich nach der Verbindung und verändert sich beim Stehen. Trinitroäthylmetaxylol gab, in Alkohol gelöst, mit Natronlauge eine sehr schöne blaugrüne Färbung, die nach längerem Stehen gelbgrün wurde. Diese Reaktion kann auch als Kennzeichen benützt werden, ob eine Verbindung drei Nitrogruppen enthält.

Um das Trinitroäthylorthoxylol  darzustellen, wurden zuerst 4 g des o-Äthylxylols nach den Angaben Stahls nitriert, es war aber auch hier kein festes Produkt zu erhalten. Erst nach der zweiten Methode mit Umrühren und Erwärmen, die genau so wie früher ausgeführt wurde, schieden sich Kristalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert bei 124° schmolzen

(b = 760 mm). Stahl erhielt den Sm. 121°. Mit Alkali in alkoholischer Lösung wurde es dunkelgrün, beim Stehen rotbraun.

Statt die beiden erhaltenen Trinitroverbindungen durch eine Stickstoffbestimmung auf ihre Reinheit zu prüfen, wurde der Versuch gemacht, die Nitrogruppen maßanalytisch zu bestimmen.

Limpricht hat für aromatische Nitroverbindungen eine Methode ausgearbeitet, die nach Meyer (Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen 1903 S. 638) darin besteht, daß man die gewogene Verbindung mit einer Zinnchlorürlösung erwärmt und das nicht zum Reduzieren verbrauchte Zinnchlorür durch Titrieren bestimmt. Aus der verbrauchten Menge läßt sich der Gehalt an NO_2 berechnen. Die Reaktionsgleichung ist

$$NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = NH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O.$$

Man benötigt dazu 1. eine Zinnchlorürlösung in Salzsäure, 2. eine Sodaseignettesalzlösung, 3. eine $^1/_{10}$ n-Jodlösung und 4. eine Stärkelösung. Es werden ungefähr 0,2 g der Verbindung abgewogen, in einem 100 ccm-Kölbchen mit 10 ccm der Zinnchlorürlösung versetzt, dann wird $^1/_2$ Stunde erwärmt, nach raschem Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und 10 ccm der Lösung zur Analyse herauspipettiert. Diese 10 ccm werden im Becherglase mit etwas Wasser verdünnt, mit der Sodalösung bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlages vermischt und wieder mit etwas Wasser verdünnt. Dazu wird Stärkelösung gegeben und mit der Jodlösung bis zur bleibenden Violettfärbung titriert.

Die Berechnung erfolgt nach der Formel

$$NO_2 = (a—b)\cdot 0{,}0007655\ g,$$

wobei a die Zahl der Kubikzentimeter Jodlösung ist, die 1 ccm Zinnchlorürlösung verbraucht, und b die Menge Jodlösung in Kubikzentimeter, die zur Titration der nicht verbrauchten Zinnchlorürlösung verwendet wurden.

Zu dieser Methode bemerkt Lassar-Cohn (Org. Arbeitsmethoden 1907 S. 945): „Nicht alle Substanzen lassen sich mit Jodlösung titrieren, so z. B. nicht Nitroderivate des Phenols und des Naphthalins, da sich die Flüssigkeiten von hellrot bis tiefbraunrot färben und somit die Endreaktion nicht zu ersehen ist".

Da die Maßflüssigkeiten im Laboratorium vorrätig waren, wurde ein Versuch mit 0,2148 g Trinitroäthylmetaxylol unternommen, er zeigte aber, daß die Methode auch in diesem Fall unmöglich ist. Schon nach dem Zugeben der ersten Tropfen Jodlösung färbte sich die Flüssigkeit braunrot. Auch ein zweiter Versuch, bei dem statt der Jodlösung eine ungefähr $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganatlösung angewendet wurde, gab kein Resultat, da

auch hier die Endreaktion wegen der starken Färbung nicht erkannt werden konnte.

In Betracht käme noch eine Methode von Knecht und Hibbert (B. 1903 36. 1554; 1905 38. 3318; 1907 40. 3820). Sie bestimmen die Nitrogruppen maßanalytisch durch die reduzierende Wirkung des Titantrichlorids. In ihrer dritten Mitteilung geben die Verfasser folgendes Verfahren zur Bestimmung wasserunlöslicher Nitrokörper an: Ein bestimmtes Gewicht der Verbindung wird in Alkohol gelöst und langsam in ein bekanntes Volumen einer heißen Titantrichloridlösung eingetragen. Dann wird 5 Minuten im Kohlensäurestrom gekocht und mit Eisenalaunlösung zurücktitriert, als Indikator wurde Rhodankalium verwendet. Es muß aber immer ein Kontrollversuch ausgeführt werden. Die Verfasser geben selbst zu, daß die Methode kompliziert ist und nur bei einiger Gewandtheit kürzer dauert als eine Verbrennung! Ferner muß eine sehr große Menge der Titrantrichloridlösung verwendet werden, denn für eine Nitrogruppe sind 6 Mol. Titantrichlorid nötig, also für 1 Mol. des Trinitroäthylxylol 18 Mol.!

Dennoch wurde eine Bestimmung nach dem etwas einfacheren Verfahren der ersten Mitteilung von 1903 ausgeführt, sie ergab aber kein richtiges Resultat.

Die schnellste und zuverlässigste Methode bleibt doch die Stickstoffbestimmung von Dumas:

1. Trinitroäthylmetaxylol.

Angewendete Substanz: 0,1591 g
b = 721 mm, t = 23°, Zahl der Kubikzentimeter = 22,8

Gefunden N = 15,68%
Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_6$, N = 15,62%

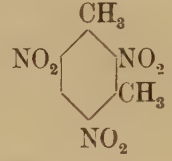
2. Trinitroäthylortoxylol.

Angewendete Substanz: 0,1644 g
b = 722 mm, t = 24,5°, Zahl der Kubikzentimeter = 23,8

Gefunden N = 15,78%
Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_6$, N = 15,62%

Um das Dinitroamidoäthylxylol darzustellen, mußte mit einem schwachen Reduktionsmittel eine Nitrogruppe reduziert werden. Es eignet sich hierzu sehr gut eine alkoholische Schwefelammoniumlösung, wie aus dem Versuche Baders (B. 1891 24. 1654) hervorgeht. Er reduzierte Trinitrobenzol zu Dinitranilin auf folgende Weise: 15 g Trinitrobenzol wurden mit 450 ccm absolutem Alkohol in einem Kolben übergossen und am Rückflußkühler auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Dann ließ er durch die Kühlröhre aus einem

Tropftrichter 90 ccm einer Schwefelammoniumlösung tropfenweise zufließen. Schon durch die ersten Tropfen wird die Lösung, die stark sieden muß, tiefbraun gefärbt. Als alles zugegeben war, ließ er noch 1—1½ Stunden sieden, wobei sich etwas Schwefel abschied, und goß dann das Gemisch in 2—3 l eiskaltes Wasser, in dem sofort das Dinitranilin ausfiel.

Zuerst wurde versucht, auf diese Weise das Trinitrometaxylol (2,4,6-Trinitro-1,3-dimethylbenzol)  vom Sm. 182° zu reduzieren.

Die Reduktionsprodukte beschrieben zuerst Bussenius und Eisenstuck (A. 1860 113. 165). Sie erhielten beim Reduzieren des „Trinitropetrols“ („Petrol“ nannten sie das aus dem Steinkohlenteer erhaltene Xylol) mit alkoholischem Schwefelammonium eine „gelbe Base“ vom Sm. 191—192°, die in Salzsäure nicht löslich ist, und zollange, orangerote, monokline Prismen vom Sm. 215°, die in Salzsäure löslich sind. Die gelbe Base konnte nur durch sechsmaliges Umkristallisieren vom Schwefel gereinigt werden, ihre Zusammensetzung konnten die Verfasser nicht angeben.

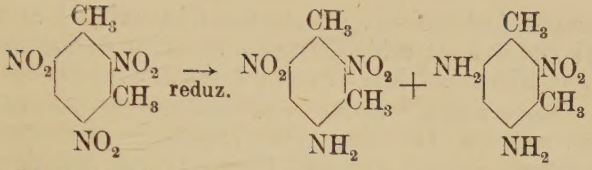
Beilstein (A. 1865 133. 45) bestimmte die gelbe Base als Dinitroxylidin und die roten Prismen als Nitroxylendiamin.

Luhmann (A. 1867 144. 277) erhielt beide Basen durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff. Sein Trinitroxylol schmolz bei 177°.

Fittig, Ahrens und Mattheides (A. 1868 147. 24) lösten das mit Ammoniak versetzte Trinitroxylol in Alkohol, erwärmten und leiteten Schwefelwasserstoff ein. Sie bemerken, daß besonders leicht, selbst aus Spuren Trinitroxylol, das Nitrodiamidoxylol in roten glänzenden Nadeln entsteht.

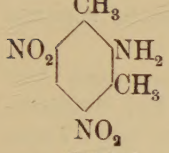
Fittig und Velguth (A. 1868 148. 6) erhielten auf die gleiche Weise wie in der vorigen Arbeit die Diamidoverbindung, sie kristallisierte aus Alkohol oder Wasser in zollangen, prachtvoll glänzenden, rubinroten Prismen vom Sm. 212—213°.

Miolati und Lotti (Gazz. 27 I. 293; C. 1897 I. 1122) reduzierten das Trinitroxylol mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung und erhielten ein Gemenge von Monamin (2,6-Dinitro-4-amino-1,3-dimethylbenzol) und von Diamin (2-Nitro-4,6-diamino-1,3-dimethylbenzol). Die Konstitution bestimmten sie aus anderen Versuchen, die sie mit den Verbindungen vornahmen.



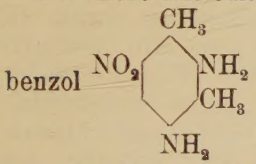
Das Monamin ist in verdünnter Salzsäure wenig löslich, das Diamin dagegen sehr leicht löslich, so daß sie so getrennt werden konnten.

Nölting und Stöcklin (B. 1891 24. 568) stellten das isomere Dinitroxylidin (4,6-Dinitro-2-amino-1,3-dimethylbenzol)



her, das den Sm. 174—175° hat.

Nölting und Thesmar (B. 1902 35. 630) erhielten daraus das isomere Nitrodiaminoxylol (6-Nitro-2,4-diamino-1,3-dimethyl-



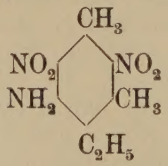
vom Sm. 151—152°.

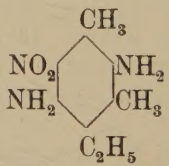
Zur Reduktion des Trinitroxylols wurden nach der Baderschen Methode 5 g der schön kristallisierten Trinitroverbindung mit 250 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, dabei zeigte es sich, daß die Verbindung nur sehr schwer in Lösung ging. Als alles gelöst war, wurden 35 ccm Schwefelammoniumlösung tropfenweise zufließen gelassen, die Flüssigkeit wurde sogleich braunschwarz, später rot. Es wurde noch $1^1/_2$ Stunde im Sieden erhalten und darauf die Flüssigkeit in 1 l kaltes Wasser gegossen. Es schied sich sofort ein sehr feiner Niederschlag ab, der nur schwer filtrierbar war. Auf dem Filter konnte man die gelben und roten Kristalle unterscheiden, die aber mit viel ausgeschiedenem Schwefel vermengt waren. Das Verhältnis der gelben zu den roten Kristallen ist ungefähr 1 : 10, es ist also zehnmal mehr Diamin als Monamin entstanden. Dann wurde mit Salzsäure, die 1:1 verdünnt war, der Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen, wobei die orangerote Diaminverbindung völlig gelöst wird. Die auf dem Filter zurückbleibende Monaminoverbindung wurde einige Male aus Alkohol umkristallisiert und so vom Schwefel befreit. Die gelben Kristalle hatten einen Schmelzpunkt von 189°, sie

sind das 2,6-Dinitro-4-amino-1,3-dimethylbenzol, das Miolati und Lotti erhielten, und zugleich die „gelbe Base“ von Bussenius und Eisenstuck (Sm. 191—192°).

Aus dem Filtrat wurde mit Ammoniak das orangerote Diaminonitroxylol ausgefällt, abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert, es hat den Sm. 160°. Dieser stimmt ziemlich mit dem von Nölting und Thesmar (l. c.) für das 6-Nitro-2,4-diamino-1,3-dimethylbenzol erhaltenen überein (151—152°). Nach der Annahme Miolati und Lottis sollte aber dieses Diamin das 2-Nitro-4,6-diamino-1,3-dimethylbenzol sein, das den Sm. 212—213° hat (Fittig und Velguth l. c.). In diesem Falle scheint die zweite Reduktion nicht auf Stelle 6, sondern auf Stelle 2 eingetreten zu sein.

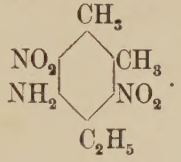
Das Trinitroäthylmetaxylol wurde genau nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt. 2 g des Trinitrokörpers wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und 17 ccm Schwefelammoniumlösung zugetropft, die Flüssigkeit färbte sich braunrot. Im Wasser fiel ein sehr feiner Niederschlag aus, dem viel Schwefel beigemengt war. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt, wodurch er sich leichter filtrieren ließ. Da aber ein Teil auch durch quantitative Filter hindurchging, wurde der ganze Niederschlag mit Äther aufgenommen. Nach dessen Verdampfen bleiben Kristalle zurück, die nicht gut aus Alkohol, sehr gut aber aus Äther umkristallisieren. Die Hauptmenge bildeten die gelben Kristalle der Monaminoverbindung, die roten Kriställchen der Diaminoverbindung waren nur vereinzelt dazwischen eingesprengt.

Einzelne schöne gelbe Kristalle werden herausgesucht und der Schmelzpunkt bestimmt. Das Dinitroaminoäthylmetaxylol  schmilzt bei 171°.

Vom Nitrodiaminoäthylmetaxylol  , das in sehr schönen roten Nädelchen kristallisierte, konnte der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden, da zu wenig davon vorhanden war.

Das Trinitroäthylorthoxylol wurde auf die gleiche Weise reduziert. 1 g der Trinitroverbindung wurde in einer Lösung von 50 ccm Alkohol mit 9 ccm einer Schwefelammoniumlösung behandelt. Der feine Niederschlag wurde ebenfalls mit Äther aufgenommen und die Kristalle auch wieder aus Äther umkristallisiert, da sie aus Alkohol nicht schön erhalten werden konnten. Es waren auch hier fast nur gelbe Kristalle vorhanden, zwischen denen sehr wenig einzelne rote verstreut waren.

Der Schmelzpunkt des gelben Dinitroaminoäthylorthoxylols beträgt 169°



Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.